

Berechnung von Verdampfungs-
gleichgewichten in den Systemen
Alkohol + Kohlenwasserstoff und
Wasser + Kohlenwasserstoff unter
Verwendung einer Zustandsgleichung

Der Technischen Fakultät
der Universität Erlangen - Nürnberg
zur Erlangung des Grades
Doktor - Ingenieur

von
Manfred Baumgärtner

Erlangen, 1981



Digitized by the Internet Archive
in 2026

**Berechnung von Verdampfungs-
gleichgewichten in den Systemen
Alkohol + Kohlenwasserstoff und
Wasser + Kohlenwasserstoff unter
Verwendung einer Zustandsgleichung**

**Der Technischen Fakultät
der Universität Erlangen - Nürnberg
zur Erlangung des Grades
Doktor - Ingenieur**

**vorgelegt von
Manfred Baumgärtner**

Erlangen, 1981



Als Dissertation genehmigt von
der Technischen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der Einreichung: 27.4.81

Tag der Promotion: 2.7.81

Dekan: Prof. Dr. H. Niemann

Berichterstatter: Priv.-Doz. Dr. H. Wenzel

Prof. Dr. H. Hofmann

Die vorliegende Arbeit entstand am Institut für Technische Chemie der Universität Erlangen - Nürnberg.

Herrn Prof. Dr. S. Peter danke ich für die guten Arbeitsmöglichkeiten an seinem Institut.

Herrn Privatdozent Dr. H. Wenzel möchte ich für seine Unterstützung und sein stetes Interesse am Fortgang dieser Arbeit danken.

Den Mitarbeitern des Instituts danke ich für die gute Zusammenarbeit. Meiner Frau Madeleine gilt mein Dank für das sorgfältige Schreiben des Manuskripts.

Die Arbeit wurde durch Mittel des BMFT unterstützt.

Erlangen, im April 1981

Manfred Baumgärtner

Inhaltsübersicht

	Seite
<u>Einleitung</u>	1
1. <u>Allgemeine Verfahren zur Berechnung von Verdampfungs- gleichgewichten</u>	3
1.1 Physikalisch-chemische Grundlagen	3
1.2 Berechnung mit Aktivitätskoeffizienten	5
1.3 Berechnung mit Zustandsgleichungen	6
1.4 Vor- und Nachteile der Verfahren	9
1.5 Berücksichtigung der durch Wasserstoffbrückenbin- dungen verursachten Assoziation	10
2. <u>Wasserstoffbrückenbindungen in Wasser und Alkoholen</u>	12
2.1 Experimentelle Methoden zum Nachweis von Wasser- stoffbrückenbindungen	12
2.2 Modellvorstellungen für die Struktur von Wasser und Alkoholen	13
3. <u>Bisherige Ergebnisse bei der Berechnung von Verdampfungs- gleichgewichten in wässrigen und alkoholischen Systemen unter Einbeziehung von Assoziation</u>	19
4. <u>Berechnung des Verdampfungs-gleichgewichts unter Berück- sichtigung der Assoziation mit Hilfe einer kubischen Zu- standsgleichung</u>	20
4.1 Assoziation als chemisches Gleichgewicht in der Gasphase	21
4.2 Berechnung des überlagerten physikalischen und chemischen Gleichgewichts	24
4.3 Die verwendete Zustandsgleichung	27
4.4 Umrechnung molarer Größen in binären Systemen mit Hilfe des Assoziationsgrads	

5. <u>Die Anpassung der Modellparameter einer reinen asso- ziierenden Substanz an Reinstoffdaten</u>	31
5.1 Anzahl der Parameter eines Assoziationsmodells	31
5.2 Auswahl experimenteller Reinstoffdaten für die Parameteranpassung	33
5.3 Das Verfahren der Parameteranpassung	33
5.3.1 Anpassung an den kritischen Punkt	33
5.3.2 Anpassung an Dampfdruck- und Volumendaten	36
5.3.3 Optimierungsroutinen	37
5.4 Untersuchungen zur optimalen Darstellung der Rein- stoffdaten	38
5.5 Konvergenzprobleme	43
5.6 Kurzbeschreibung der Unterprogramme	44
6. <u>Binäre Verdampfungsgleichgewichte zwischen einer iner- ten und einer assoziierenden Substanz</u>	46
6.1 Berechnung von Verdampfungsgleichgewichten mit Hilfe von Taupunktsrechnungen	47
6.2 Berechnung des Wechselwirkungsparameters THETA	52
6.3 Berechnung von Verdampfungsgleichgewichten über die Minimierung der freien Enthalpie	54
7. <u>Bestimmung des Assoziationsmodells aus der Darstellung binärer Verdampfungsgleichgewichte</u>	55
7.1 Die Darstellung binärer Gleichgewichte durch Mo- delle mit verschiedenem Assoziationsgrad	55
7.2 Einfluß verschiedener Korrelationen der Wechsel- wirkungsparameter zwischen den Assoziaten und dem inerten Stoff	60
7.3 Resultierende Verfahrensweise zur Bestimmung des geeignetsten Assoziationsmodells	64

	Seite
8. <u>Ergebnisse</u>	67
8.1 Die Darstellung der reinen assoziierenden Stoffe	69
8.2 Die Darstellung binärer Verdampfungsgleich- gewichte	79
8.3 Zur Möglichkeit der Vorausberechnung von Verdampfungsgleichgewichten	123
<u>Schlußfolgerungen</u>	128
Literaturverzeichnis	131
Anhang	137

Einleitung

Der Entwurf neuer Anlagen in der thermischen Verfahrenstechnik erfordert im allgemeinen eine Vielzahl von Stoffdaten, von denen meist nur ein geringer Teil bereits vorliegt. Eine besonders wichtige Gruppe von Daten auf diesem Gebiet stellen die Dampf-Flüssigkeitsgleichgewichte dar, die die Grundlage für Trennprozesse wie Rektifikation und Absorption bilden. Die Kenntnis dieser Gleichgewichte in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und Zusammensetzung eines Gemischs ist die Voraussetzung für die Ausgestaltung eines neuen Trennverfahrens. Da ihre experimentelle Bestimmung aufwendig und daher meist aus Zeit- und Kostengründen nur bedingt möglich ist, kommt der Vorausberechnung von Phasengleichgewichten wesentliche Bedeutung zu.

Eine bis zu Systemdrucken von einigen bar gangbare Methode stellt dabei die Erweiterung des Raoult'schen Gesetzes durch Aktivitätskoeffizienten dar. Gleichgewichtsrechnungen bei höheren Drucken wie auch die konsistente Ermittlung zugehöriger Enthalpien lassen sich jedoch besser mit thermischen Zustandsgleichungen durchführen. Durch die Entwicklung der Computertechnik in den vergangenen Jahren konnte dieses etwas rechenaufwendigere Verfahren auf eine große Zahl von Systemen verschiedenster Stoffgruppen erfolgreich angewandt werden.

Der allgemeinen Anwendung der Zustandsgleichungsmethode steht aber noch entgegen, daß es bisher häufig nicht gelingt, Gleichgewichte in Systemen richtig wiederzugeben, in denen Wasserstoffbrückenbindungen auftreten. Dies ist besonders dann der Fall, wenn in dem Gemisch sowohl assoziierende (Alkohole, Wasser, etc.) als auch inerte Komponenten (insbesondere Kohlenwasserstoffe) vorliegen. Solche Systeme weisen besonders starke Abweichungen vom idealen Verhalten auf.

Als Beitrag zur universellen Anwendbarkeit von Zustandsgleichungen setzt sich diese Arbeit zum Ziel, binäre Dampf-Flüssigkeitsgleichgewichte von Alkoholen und Wasser mit Kohlenwasserstoffen darzustellen. Dabei sollen einer chemischen Theorie folgend auftretende

Assoziante explizit als Komponenten der Mischung berücksichtigt werden. Im Hinblick auf die Ausdehnung des Verfahrens auf Mehrstoffgemische sowie auf die Möglichkeit der Vorhersage von Phasengleichgewichten soll versucht werden, sich auf einen binären Anpassungsparameter zu beschränken.

1. Allgemeine Verfahren zur Berechnung von Verdampfungs- gleichgewichten

1.1 Physikalisch-chemische Grundlagen

In der physikalischen Chemie läßt sich ein System koexistenter Phasen mit Hilfe der freien Enthalpie $G = U + pV - TS$ nach Gibbs beschreiben. Zwei oder mehrere Phasen stehen miteinander im Gleichgewicht, wenn eine der folgenden äquivalenten Bedingungen erfüllt ist:

- α) Die freie Enthalpie des Gesamtsystems bei vorgegebenem Druck p und Temperatur T

$$G = \sum_{i=1}^N n_i G_i^0 + RT \sum_{k=1}^L \sum_{i=1}^N n_i^{(k)} \ln(\gamma_i^{(k)} x_i^{(k)}) \quad (1)$$

besitzt einen Minimalwert, wobei G_i^0 die freie Enthalpie der reinen Komponente i bei p und T , n_i die Molzahl der Komponente i , N die Anzahl der Komponenten, L die Anzahl der Phasen, $n_i^{(k)}$ bzw. $x_i^{(k)}$ die Molzahl bzw. den Molenbruch der Komponente i in der Phase k und $\gamma_i^{(k)}$ den Aktivitätskoeffizienten der Komponente i in der Phase k bezeichnen.

- β) Das chemische Potential $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j}$ jeder Komponente i ist in allen Phasen gleich.

Die Anwendung dieser zweiten Bedingung auf ein binäres Dampf-Flüssigkeitsgleichgewicht, wie es in Abb. 1 dargestellt ist, führt zu:

$$\mu_i (A) = \mu_i (F) \quad (i = 1, 2) \quad (2)$$

Somit verschwindet die Änderung des chemischen Potentials jeder Komponente längs eines beliebigen Wegs von A nach F, insbesondere längs der Wege ABDEF und ABCF. Eine Berechnung der Änderung des chemischen Potentials $\mu_i = \mu_i(x_i, p, T)$ auf den einzelnen Teilstrecken führt zu Ausdrücken, mit denen sich Phasengleichgewichte

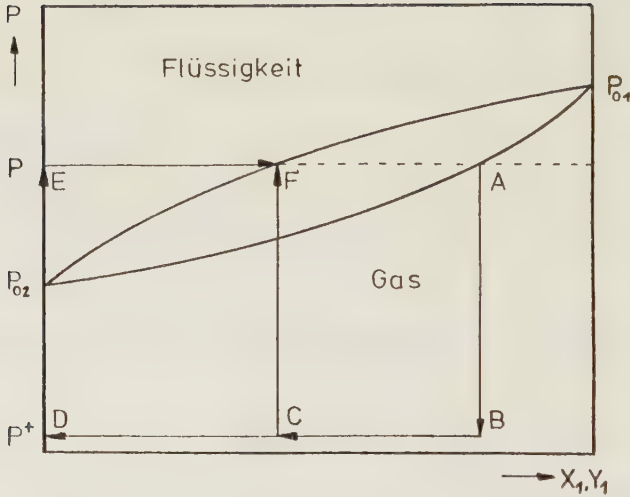


Abb.1: Schema eines isothermen binären Phasengleichgewichts
 $(x_1, y_1$: Molenbrüche der Komponente 1 in Flüssigkeit bzw.
 Gas, p_{01}, p_{02} : Dampfdrucke der reinen Komponenten,
 p : Gleichgewichtsdruck des Systems, p^+ : Druck, bei dem
 ideales Gasverhalten vorliegt)

bestimmen lassen. Dabei gehen die Druckabhängigkeit des chemischen Potentials

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T, n_j} = \frac{\partial V}{\partial n_i} \quad (3)$$

und die Konzentrationsabhängigkeit

$$\mu_i(x_i) = \mu_i^0 + RT \ln (\gamma_i(x_i)x_i) \quad (4)$$

in die Berechnung ein.

1.2 Berechnung mit Aktivitätskoeffizienten

Folgt man dem Weg ABDEF in Abb.1, so resultiert mit einigen Vereinfachungen, die bei Systemdrucken bis zu einigen bar im allgemeinen zulässig sind, das erweiterte Raoult'sche Gesetz

$$\gamma_1 x_1 p_{01} = y_1 p \quad (5)$$

Die Aktivitätskoeffizienten γ_1 beschreiben das nichtideale Verhalten in der Flüssigkeit längs der Teilstrecke EF. Die Kenntnis der γ_1 als Funktion von Druck, Temperatur und Zusammensetzung der Flüssigkeit ermöglicht die Berechnung der Gleichgewichtsmolenbrüche eines Systems.

Als Ansätze für die Aktivitätskoeffizienten haben die Gleichungen von Margules [1], van Laar [2] und Wilson [3], sowie die NRTL-Gleichung von Renon und Prausnitz [4] und die UNIQUAC-Gleichung von Abrams und Prausnitz [5] Bedeutung erlangt. Mit Ausnahme der NRTL-Gleichung mit drei Parametern verwenden diese Gleichungen zwei Parameter für ein binäres Gleichgewicht. Mehrkomponentensysteme beschreiben die Wilson-, NRTL- und UNIQUAC-Gleichungen allein mit binären Konstanten. Stellvertretend für diese Gleichungen, denen das Konzept der lokalen Zusammensetzung nicht-idealer Flüssigkeiten zugrundeliegt, sei der Ansatz der NRTL-Gleichung für die Aktivitätskoeffizienten in einem binären System wiedergegeben:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \quad (6)$$

Vertauschen der Indices 1 und 2 führt zum entsprechenden Ausdruck für $\ln \gamma_2$. Die Koeffizienten in Gl.(6) ergeben sich zu

$$\tau_{12} = \frac{g_{12} - g_{22}}{RT} \quad \tau_{21} = \frac{g_{21} - g_{11}}{RT}$$

$$G_{12} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{12}) \quad G_{21} = \exp(-\alpha_{21} \tau_{21})$$

wobei $(g_{12}-g_{22})$, $(g_{21}-g_{11})$ und $\alpha_{12} = \alpha_{21}$ die drei anzupassenden binären Parameter darstellen.

Neben den erwähnten Gleichungen, die zur Bestimmung der Parameter binäre experimentelle Gleichgewichtsdaten benötigen, sind auch Verfahren zur Vorausberechnung von Aktivitätskoeffizienten entwickelt worden, die sich allein auf die Struktur der beteiligten Moleküle stützen. Dazu gehören die ASOG-Methode von Derr und Deal [6] und die UNIFAC-Methode von Fredenslund, Jones und Prausnitz [7]. Mit den vorher aus Gleichgewichtsdaten ermittelten Wechselwirkungen zwischen einzelnen Strukturgruppen erlauben sie es, die Aktivitätskoeffizienten in flüssigen Mischungen abzuschätzen.

1.3 Berechnung mit Zustandsgleichungen

Auf Grund der Druckabhängigkeit des chemischen Potentials (Gl.(3)) und der Konzentrationsabhängigkeit (Gl.(4)) folgt nach Gl.(2) entsprechend dem Weg ABCF in Abb.1, wobei der Druck p^+ so gering gewählt ist, daß dort $\gamma_i = 1$ gesetzt werden kann:

$$\int_p^{p^+} \frac{\partial V_G(y_i)}{\partial n_i} dp + RT \ln x_i - RT \ln y_i + \int_{p^+}^p \frac{\partial V_L(x_i)}{\partial n_i} dp = 0 \quad (7)$$

x_i bezeichnet den Molenbruch der Komponente i in der Flüssigkeit (Molvolumen V_L) und y_i den Molenbruch in der Gasphase (Molvolumen V_G). Aufgelöst nach dem K-Faktor y_i/x_i der Komponente i ergibt sich

$$RT \ln \frac{y_i}{x_i} = \int_{p^+}^p \left[\frac{\partial V_L(x_i)}{\partial n_i} - \frac{\partial V_G(y_i)}{\partial n_i} \right] dp \quad (8)$$

Die rechte Seite von Gl.(8) kann mit einer Zustandsgleichung ausgewertet werden. Der resultierende Ausdruck bildet die Grundlage für die Berechnung des Phasengleichgewichts mit einer Zustandsgleichung. Da die meisten Zustandsgleichungen explizit in p und

nicht in V sind, wird noch von folgender allgemeinen Beziehung Gebrauch gemacht [8]:

$$\int_{p^+}^p \frac{\partial V}{\partial n_1} dp = - \int_{V(p^+)}^{V(p)} \frac{\partial p}{\partial n_1} dV \quad (9)$$

Bezüglich der Beschreibung einer Mischung folgt man der "one fluid"-Vorstellung, indem man annimmt, daß sich das Gemisch wie ein hypothetischer Reinstoff verhält. Hierfür werden Mischungsregeln verwendet, die es gestatten, die Zustandsgleichungsparameter des Gemischs aus denen der Reinstoffe zu ermitteln.

Die meisten Zustandsgleichungen sind entweder vom Typ der Virialgleichung

$$p = RT \left(\frac{1}{V} + \frac{B}{V^2} + \frac{C}{V^3} + \dots \right) \quad (10)$$

oder vom Typ der van der Waalsgleichung

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (11)$$

Im Prinzip lassen sich die Koeffizienten der Virialgleichung aus den Wechselwirkungspotentialen zwischen den Molekülen berechnen. In der Praxis jedoch werden sie durch Anpassung an experimentelle Daten bestimmt. Die Größe a in Gl.(11) ist ein Maß für die Anziehungskräfte zwischen den Molekülen, b bezeichnet das Kovolumen. Die Parameter der Gleichungen vom van der Waals-Typ berechnen sich gewöhnlich aus den kritischen Daten p_c und T_c , wobei häufig noch der azentrische Faktor ω nach Pitzer herangezogen wird.

Zum Virialtyp ist die Gleichung von Benedict, Webb und Rubin [9] zu rechnen, die acht stoffspezifische Konstanten verwendet. Aus dieser hohen Parameterzahl resultiert insbesondere die Schwierigkeit, geeignete Mischungsregeln für diese Parameter aufzustellen.

Die Zustandsgleichungen der van der Waals-Form zeichnen sich dagegen durch eine geringere Anzahl stoffspezifischer Konstanten aus. Sie besitzen ferner den Vorteil, daß sie Gleichungen darstellen, die bezüglich des Volumens V kubisch sind. Eine verallgemeinerte Form ist durch Gl.(12) gegeben, aus der sich nach Tabelle 1 durch spezielle Wahl der Größen u und w verschiedene Zustandsgleichungen ergeben.

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V^2 + u b V + w b^2} \quad (12)$$

u	w	Zustandsgleichung
0	0	van der Waals
1	0	Redlich-Kwong, Soave
2	-1	Peng-Robinson
$1+3\omega$	-3ω	Schmidt-Wenzel

Tabelle 1: Werte der Größen u und w in Gl.(12) für verschiedene Zustandsgleichungen des van der Waals-Typs (ω = azen-trischer Faktor nach Pitzer)

Für die Parameter a und b gelten im einfachsten Fall Mischungsregeln, die nur von einem binären Parameter Gebrauch machen. In der ursprünglichen Redlich-Kwong-Gleichung [10] ist die Temperaturabhängigkeit $a(T)$ durch

$$a(T) = a^* T^{-\frac{1}{2}} \quad (13)$$

gegeben, wobei a^* konstant ist. Flexibler sind die Modifikationen von Hederer et al. [11]

$$a(T) = a^* T^\alpha \quad (14)$$

und von Soave [12]

$$a(T) = a^* (1 + \kappa(1 - \sqrt{T_r}))^2 \quad (15)$$

wobei a bzw. κ einen dritten Parameter neben a^* und b darstellen und $T_r = T/T_c$ die reduzierte Temperatur bezeichnet. κ läßt sich als Funktion des azentrischen Faktors ω und der Temperatur T ausdrücken.

Die ähnlich aufgebaute Gleichung von Peng und Robinson [13] liefert gegenüber Soave-Redlich-Kwong eine bessere Beschreibung der Flüssigkeitsdichte und der kritischen Kompressibilität Z_{crit} . Vor kurzem wurde von Schmidt und Wenzel [14] eine weitere, in V kubische Zustandsgleichung vorgestellt, bei der Z_{crit} stoffabhängig ist. Sie kommt wie Soave-Redlich-Kwong und Peng-Robinson mit drei stoffspezifischen, durch T_c , p_c und ω ausdrückbaren Konstanten aus und weist gegenüber den erwähnten Gleichungen eine weiter verbesserte Darstellung des Flüssigkeitsvolumens auf. Außerdem kann die Temperaturabhängigkeit von a so gewählt werden [15], daß der Dampfdruck von Kohlenwasserstoffen ausgehend von sehr kleinen Drucken ($\sim 10^{-5}$ bar) bis hin zum kritischen Druck gut wiedergegeben wird.

1.4 Vor- und Nachteile der Verfahren

Die neueren Ansätze für Aktivitätskoeffizienten wie die von Wilson, NRTL oder UNIQUAC erlauben im Druckbereich bis zu einigen bar eine befriedigende Korrelation vorhandener Phasengleichgewichtsdaten, ohne daß einer etwaigen Assoziation in der Flüssigkeit explizit Rechnung getragen werden muß. Eine Vorausberechnung von Gleichgewichten wird dadurch erschwert, daß zwei oder drei binäre Parameter verwendet werden, die zudem temperaturabhängig sind.

Demgegenüber bietet das Zustandsgleichungsverfahren den Vorteil, daß sich damit Gleichgewichte bei hohen Drucken beschreiben lassen, insbesondere auch dann, wenn überkritische Komponenten beteiligt sind. Goral et al. [16] haben gezeigt, daß im Nieder-

druckbereich zahlreiche nichtassoziierende Systeme mit nur einem binären Parameter vergleichbar gut wiedergegeben werden wie mit Ansätzen für Aktivitätskoeffizienten. Zusätzlich eröffnen Zustandsgleichungen die prinzipielle Möglichkeit, mit den gleichen Parametern wie sie für Phasengleichgewichtsrechnungen verwendet werden, das PVT-Verhalten des Systems zu beschreiben. Diesen Vorzügen steht dagegen, daß sich Gleichgewichte mit assoziierenden Stoffen wie Alkoholen, Karbonsäuren usw. häufig nicht befriedigend darstellen lassen.

1.5 Berücksichtigung der durch Wasserstoffbrückenbindungen verursachten Assoziation

Eine Wasserstoffbrückenbindung ist dadurch gekennzeichnet, daß ein bestimmtes Wasserstoffatom einer Protonendonorggruppe mit einer Stelle hoher Elektronendichte innerhalb einer Akzeptorgruppe eine spezifische Wechselwirkung eingeht. Die wichtigste Donorggruppe ist die OH-Gruppe, während die Akzeptorwirkung auf Atomen mit mindestens einem freien Elektronenpaar wie Sauerstoff oder Stickstoff sowie auf π -Elektronensystemen beruht. Eine detaillierte Darstellung von Donor- und Akzeptorgruppen findet man bei Vinogradov [17] oder Pimentel [18]. Für die Stärke von H-Brücken wird der Bereich von 4 bis 60 kJ pro Mol Wasserstoffbrückenbindungen angegeben. Damit sind sie deutlich schwächer als gewöhnliche chemische Bindungen (200 - 800 kJ/mol), aber auch deutlich stärker als physikalische Wechselwirkungen wie Orientierungskräfte, Polarisierungskräfte und Dispersionskräfte. Da die Enthalpien von Wasserstoffbrücken in der gleichen Größenordnung wie die Spitzenwerte der thermischen Energie von Molekülen bei Zimmertemperatur liegen [17], sind H-Brücken einem dynamischen Gleichgewicht unterworfen. Ihr Auftreten kann als Ursache für die Assoziation von Molekülen angesehen werden.

Eine Einbeziehung der Assoziation ist grundsätzlich sowohl bei den Ansätzen für Aktivitätskoeffizienten als auch bei der Methode der Zustandsgleichungen möglich. Dabei wird ein assoziierender Stoff als Gemisch verschiedener Assoziate aufgefaßt. Einer chemischen Theorie folgend wird die Bildung eines Dimeren, Tri-

meren oder allgemein eines k-meren als chemische Reaktion mit einer Gleichgewichtskonstanten K behandelt. Drückt man die Konzentrationen durch die Partialdrucke von Monomeren (p_1) und k-meren (p_k) aus, so folgt aus dem Massenwirkungsgesetz und der van't Hoff'schen Gleichung:

$$\ln K = \ln (p_k/p_1^k) = - \frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (16)$$

Gl.(16) verbindet die Änderung von Enthalpie und Entropie bei der Bildung von einem Mol k-merer A_k aus k Molen Monomerer A_1 mit der Gleichgewichtskonstanten K der Reaktion



Dabei wird angenommen, daß ΔH und ΔS selbst temperaturunabhängig sind.

Beim Gemisch von Monomeren und Assoziaten kann entweder nach Dolezalek [19] ideales Lösungsverhalten angenommen werden oder es können auch physikalische Wechselwirkungen zwischen den Komponenten Berücksichtigung finden.

Die Schwierigkeiten dieses Vorgehens liegen einmal in der Auswahl geeigneter Assoziante. Über experimentelle Untersuchungsverfahren zur Assoziation berichtet das folgende Kapitel. Ein weiteres Problem besteht darin, daß die physikalischen Eigenschaften der Assoziante, die zur Festlegung ihrer Modellparameter benötigt werden, unbekannt sind. Außerdem besteht die Tendenz, daß sich bei Annahme von Assoziation die Zahl der anzupassenden Parameter des Modells zur Berechnung von Phasengleichgewichten wesentlich erhöht. Dies dürfte die Ursache dafür sein, daß sich solche Modelle bisher kaum durchgesetzt haben.

2. Wasserstoffbrückenbindungen in Wasser und Alkoholen

2.1 Experimentelle Methoden zum Nachweis von Wasserstoffbrückenbindungen

Die Wasserstoffbrückenbindungen führen bei den davon betroffenen Substanzen im Vergleich zu inerten Stoffen ähnlichen Molekulargewichts zu einer Reihe von Veränderungen in den physikalischen Eigenschaften [17], nämlich zu erhöhten Werten von

- Schmelz- und Siedepunkt T_m bzw. T_b
- mittlerem Molekulargewicht, das sich in den kolligativen Eigenschaften äußert und insbesondere bei Gasen zu starken Abweichungen vom idealen PVT-Verhalten führt
- Verdampfungsenthalpie ΔH_v
- Viskosität
- Dielektrizitätskonstante
- Mischungsenthalpien bei Verdünnung mit inerten Stoffen durch Aufbrechen von H-Brücken.

Ein quantitativer Nachweis der Wasserstoffbrückenbindung kann im Prinzip durch spektroskopische Verfahren erfolgen wie durch

- Infrarot- (IR) und Ramanspektroskopie, die detaillierte Informationen über die Streck- und Biegeschwingungen des Wasserstoffatoms liefert.
- Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie mit sichtbarem oder ultraviolettem Licht, wobei die Auswirkungen der H-Brückenbildung auf die elektronischen Zustände der beteiligten Moleküle untersucht werden.
- Magnetische Protonenresonanzspektroskopie (PMR), die die Änderung der chemischen Verschiebung des bindenden Protons durch die modifizierte elektronische Umgebung wiedergibt.

Um mit diesen Methoden Wasserstoffbrückenbindungen nachweisen zu können, muß deren Lebensdauer um einige Größenordnungen über der jeweiligen Schwingungsdauer liegen.

Während die nichtspektroskopischen Manifestationen der H-Brücken

in der Regel nur qualitative Aussagen über deren Ausmaß bei einer konkreten selbstassoziiierenden Substanz zulassen, kann insbesondere die IR-Spektroskopie zwischen einzelnen Assoziaten unterscheiden und darüber quantitative Aussagen machen. In der Praxis wird allerdings die Auswertung der Absorptionsbanden der einzelnen Schwingungen durch Überlappungen, Anharmonizitäten und Kopplungseffekte erschwert. In erhöhtem Maße gilt dies für die anderen spektroskopischen Methoden. Bedingt durch solche Unsicherheiten sowie auch durch die begrenzte Lebensdauer der Assoziate findet man, daß verschiedene spektroskopische Methoden zu unterschiedlichen, teilweise widersprüchlichen Ergebnissen führen.

2.2 Modellvorstellungen für die Struktur von Wasser und Alkoholen

Zur Struktur des Wassers

Flüssiges Wasser gehört wegen seiner Bedeutung als Lösungsmittel zu den meistuntersuchten Substanzen. Trotzdem ist es bis heute nicht gelungen, seine Struktur genau aufzuklären. Da Wassermoleküle jeweils zwei Protonendonoren (H-Atome) und zwei Akzeptorstellen (freie Elektronenpaare des Sauerstoffs) besitzen, können sie sich durch maximal vier H-Brücken zu einer Vielzahl von Assoziaten zusammenlagern, die ganz unterschiedliche Lebensdauer aufweisen können. Während die Untersuchungen von flüssigem Wasser zu voneinander abweichenden Resultaten führen, herrscht weitgehend Übereinstimmung darin, daß Wasserdampf sich vorwiegend aus monomeren Molekülen zusammensetzt.

Für das flüssige Wasser lassen sich grundsätzlich zwei Modelltypen unterscheiden [17,20]:

Kontinuumsmodelle, die annehmen, daß ein einziges Assoziat zur Beschreibung ausreicht. So gehen Lennard-Jones und Pople [21] von einem einzigen großen Netzwerk mit teilweise deformierten H-Brückenbindungen aus, das sich wie ein riesiges Molekül durch die ganze Flüssigkeit erstrecken soll. Bernal und Fowler [22] nehmen innerhalb dieses Netzwerkes überwiegend Fünfferringe an.

Häufiger diskutiert als dieser Typ werden

Mischungsmodelle, nach denen zwei oder mehr Struktureinheiten existieren. Hierzu können weitere Untertypen angegeben werden:

- Clustermodelle, wobei Nemethy und Scheraga [23] davon ausgehen, daß ein dynamisches Gleichgewicht zwischen größeren Clustern (~ 91 Moleküle bei 0°C , ~ 25 Moleküle bei 70°C) und monomeren Wassermolekülen vorliegt. Zwischenzeitlich ist auch die Bildung kleinerer Assoziate möglich.
- Zellenmodelle, nach denen Wasser aus einem Netzwerk tetraedrisch koordinierter Moleküle besteht, in dessen Hohlräumen sich ungebundene Monomere aufhalten. Nach Pauling [24] kann eine solche Zelle aus 20 oder 24 Monomeren aufgebaut sein. Eisähnliche Strukturen mit eingeschlossenen Monomeren schlägt Samoilov [25] vor. Damit läßt sich der Schmelzvorgang gut beschreiben.
- Modelle, die mit wenigen Assoziaten definierter Größe arbeiten. So sind Johnson, Christian und Affsprung [26] auf Grund von Löslichkeitsuntersuchungen der Ansicht, daß sich Wasser aus Monomeren und zwei nicht näher spezifizierten Assoziaten zusammensetzt. Eucken [27,28] konnte seine kalorischen Messungen an Wasser mit einem Modell aus Monomeren, Dimeren, Tetrameren und Oktameren beschreiben, wobei deren Konzentrationsverläufe zwischen 0°C und 100°C angegeben werden.

Im Wasserdampf finden Frurip et al. [29] durch Messungen der Wärmeleitfähigkeit bei $358,4 \text{ K}$ $0,7 \text{ Mol } \%$ und bei $386,4 \text{ K}$ $1,4 \text{ Mol } \%$ Dimere neben den dominierenden Monomeren. Daraus resultiert ein

$$\Delta H_2 = -15,16 \text{ kJ/mol und } \Delta S_2 = -78,4 \text{ J/mol/K.}$$

Von den erwähnten Modellen ist jedes nur in der Lage, einige der vielfältigen besonderen Eigenschaften des Wassers zu reproduzieren. Wie stark sich die einzelnen Modelle des flüssigen Wassers voneinander unterscheiden, zeigt sich nach Vinogradov [17] in der Tatsache, daß die Angaben über den Anteil der Wasserstoffatome, die keine H-Brückenbindung eingehen, bei verschiedenen

Autoren zwischen 2,5 und 70 Mol % variieren. Neuere Arbeiten wie die von Symons [30] verneinen die Existenz jeglicher Monomeren.

Aus den Ergebnissen der verschiedenen Untersuchungsmethoden zog Vinogradov den Schluß, daß die IR-Spektroskopie für Wasser mehr die Annahme eines Kontinuumsmodells stützt, während man durch Ramanstreuung eher individuelle Assoziate nachweist.

Das Spektrum der Modellvorstellungen für flüssiges Wasser erweist sich somit als sehr weitgespannt. Der Schluß erscheint gerechtfertigt, daß keines dieser Modelle allgemeine Gültigkeit beanspruchen kann.

Zur Struktur von Alkoholen und Phenolen

Alkohole werden je nach Anzahl der OH-Gruppen eines Moleküls als ein- oder mehrwertig bezeichnet. Bei den einwertigen unterscheidet man je nach Zahl der C-C-Bindungen, die von dem die Hydroxylgruppe tragenden Kohlenstoffatom ausgehen, primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole. In Bezug auf die Möglichkeit zur Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen stellt jede OH-Gruppe eine Protonendonorstelle und zwei Protonenakzeptorstellen in Form der freien Elektronenpaare des Sauerstoffs zur Verfügung. Dadurch können Alkohole Assoziate bilden, die sowohl ring- als auch kettenförmig sein können.

Für die aliphatischen Alkohole liegt eine große Zahl von Arbeiten vor, die auf Grund verschiedener experimenteller Methoden zu Aussagen über deren Assoziation gelangen. Nach einer Übersicht von Wilhoit und Zwolinski [31] über eine größere Anzahl von Arbeiten aus den Jahren 1943 bis 1965 werden für diese Alkohole neben den Monomeren noch Dimere und häufig auch Trimere und Tetramere angenommen, wobei die leichteren Alkohole in der Flüssigphase gelegentlich auch höhere Assoziate aufweisen. Die Frage, ob einzelne Assoziate in Ring- oder Kettenform vorliegen, wird nicht einheitlich beantwortet. Speziell für Äthanol wird nach Wilhoit und Zwolinski häufig ein (1-2-4)-Modell angenommen, wobei die Angaben verschiedener Autoren für die Enthalpie- und Entropiewerte,

bezogen auf den idealen Gaszustand bei 1,013 bar, in folgenden Bereichen liegen:

$$\begin{array}{ll} -29,3 \leq \Delta H_2 \leq -14,2 & -114 \leq \Delta S_2 \leq -69,5 \\ -104 \leq \Delta H_4 \leq -92,6 & -341 \leq \Delta S_4 \leq -312 \end{array}$$

mit ΔH in kJ/mol und ΔS in J/mol/K.

Nach Vinogradov [17] sind die Absolutwerte der Bildungsenthalpien und -entropien im idealen Gas größer als im flüssigen Zustand und sind dort umso geringer, je weniger inert sich das verwendete Lösungsmittel verhält. Als Beispiel hierzu gibt er das Dimerisationsgleichgewicht von Benzoesäure nach [32] an (Tabelle 2).

Phase	ΔH_2 (kJ/mol)	ΔS_2 (J/mol/K)
Dampf	- 33,9	-
Cyclohexan	- 26,8	- 51,0
Tetrachlorkohlenstoff	- 23,0	- 44,4
Benzol	- 15,9	- 26,8

Tabelle 2: Vergleich der durch IR-Spektroskopie ermittelten Enthalpie- und Entropiewerte für die Dimerisation von Benzoesäure im gasförmigen Zustand und in verschiedenen Lösungsmitteln nach [32]

Bei einem Vergleich von Daten, die aus verdünnten Lösungen ermittelt wurden, ist demnach der Einfluß des Lösungsmittels zu berücksichtigen.

Von den neueren Arbeiten zur Struktur von Alkoholen ist die Untersuchung von Stokes [33] zu nennen, der das Konzept einer kontinuierlichen Assoziation von Lassetre [34] und Mecke/Kempter [35] auf Lösungen von Äthanol in Cyclohexan anwendet. Diesem Modell liegt die Vorstellung zugrunde, daß ein assoziierender Stoff aus einer Mischung von Monomeren und kettenförmigen Assoziaten besteht,

wobei alle Assoziate angefangen von Dimeren bis zu unendlich langen Ketten zugelassen werden und pro H-Brücke ein konstanter Wert für ΔH und ΔS verwendet wird. Stokes erweiterte dieses Modell, indem er für Pentamere und größere Assoziate auch eine Ringform zuließ. Den Ringassoziaten wies er neben einer weiteren H-Brücke zusätzlich einen von der Monomernzahl abhängigen Entropieverlust zu. Für das Dimere und das Trimere erlaubte er außerdem vom Modell abweichende Werte $\Delta H_2 = -21,2 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S_2 = -51,2 \text{ J/mol/K}$ und $\Delta S_3 = -46,5 \text{ J/mol/K}$, während er sonst $\Delta H = -23,5 \text{ kJ/mol}$ und $\Delta S = -42,8 \text{ J/mol/K}$ pro H-Brücke annahm.

Frurip et al. [29] untersuchten die Wärmeleitfähigkeit von Äthanolampf. Ihr resultierendes (1-2-4)-Modell lieferte

$$\Delta H_2 = -14,6 \pm 4 \text{ kJ/mol} \quad \Delta S_2 = -65 \pm 20 \text{ J/mol/K}$$

$$\Delta H_4 = -99,4 \text{ kJ/mol} \quad \Delta S_4 = -331 \text{ J/mol/K}$$

Dies entspricht bei 328,7 K 2,9 Mol % Dimeren und 0,04 Mol % Tetrameren im gesättigten Äthanolampf. Die Werte bei 377,4 K lauten entsprechend 9,2 bzw. 1,4 Mol %.

Verrall et al. [36] wählten zur Darstellung von 1-Butanol in n-Heptan ebenfalls ein (1-2-4)-Modell mit den Werten

$$\Delta H_2 = -18 \text{ kJ/mol} \quad \Delta S_2 = -28,5 \text{ J/mol/K}$$

$$\Delta H_4 = -54 \text{ kJ/mol} \quad \Delta S_4 = -61,1 \text{ J/mol/K}$$

Fletcher und Heller [37] beschreiben Lösungen von 1-Oktanol in n-Dekan mit einem erweiterten (1-2-4)-Modell, wobei sie von zwei verschiedenen Formen des Tetrameren ausgehen. Für die Kettenform (3 H-Brücken) erhielten sie $\Delta H_4 = -69 \text{ kJ/mol}$, während der entsprechende Wert für die zyklische Form (4 H-Brücken) bei -85 kJ/mol liegt.

Dagegen nimmt Graja [38] ähnlich wie für Wasser eisähnliche Struktur für flüssige Alkohole an.

Mit dem Einfluß sterischer Effekte auf die Selbstassoziation von Alkoholen befaßten sich Buchovski et al. [39]. Als Maß für die

Stärke der Assoziation in der Flüssigkeit wählten sie die Differenz ΔT_s der normalen Siedepunkte des Alkohols und seines Homomorphen (in dem die OH-Gruppe durch eine CH_3 -Gruppe ersetzt ist). Sie erhielten für die Normalalkohole in der Reihe von Methanol bis Nonanol abfallende Werte für ΔT_s , wobei dieser Abfall bei den niedermolekularen Alkanolen besonders stark ausgeprägt ist. Dieser Befund deutet auf stärkere Assoziation der niederen Alkanole hin. Zusätzliche Alkylreste am Kohlenstoffatom, das die OH-Gruppe trägt, führen zu geringeren, an anderen Kohlenstoffatomen zu höheren Siedepunktsdifferenzen. Bei den Oktanolen finden Buchovski et al., daß ΔT_s vom 1-Oktanol bis zum 3-Oktanol abnimmt und beim 4-Oktanol wieder ansteigt, was nach Brink, Campbell und Glasser [40] auf die unterschiedliche sterische Behinderung bei der Bildung von H-Brücken zurückzuführen ist.

Über mehrwertige Alkohole wie die Dirole wird berichtet [17], daß sie in der Lage sind, auch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen aufzubauen. Beim Äthylenglykol ($\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$) wird eine besonders hohe Viskosität beobachtet. Eingehendere Untersuchungen zur Assoziation der Dirole liegen nicht vor.

Auch den Phenolen wird die Fähigkeit zur Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zugeschrieben [17,41,42]; beispielsweise verwenden Griffiths et al. [42] auf Grund von PMR-Messungen für o-Kresol ein (1-3)-Modell.

Allgemein ist bei den Alkoholen und Phenolen das Spektrum der Modelle enger gefaßt als bei Wasser, da z.B. Kontinuumsmodelle kaum in Betracht gezogen werden. Obwohl unter den angenommenen Einzelassoziaten Dimere und Tetramere bevorzugt werden, erlauben es die verschiedenen Untersuchungsmethoden nicht, exakte Aussagen über die vorhandenen Assoziate zu machen.

3. Bisherige Ergebnisse bei der Berechnung von Verdampfungsgleichgewichten in wässrigen und alkoholischen Systemen unter Einbeziehung von Assoziation

Kretschmer und Wiebe [43] verbanden das Modell der athermischen Lösungen von Flory [44] und Huggins [45] mit dem Konzept der kontinuierlichen Assoziation von Lassettre [34], wonach nur eine temperaturabhängige Gleichgewichtskonstante für die Anlagerung eines Monomeren an ein beliebiges Assoziat verwendet wird. Durch Anpassen dieser Gleichgewichtskonstanten an experimentelle Daten der partiellen molaren freien Enthalpie konnten sie den Verlauf der Mischungsenthalpie und -entropie von Methanol- und Äthanol-lösungen mit einigen Kohlenwasserstoffen wiedergeben, wobei die gewählten Gleichgewichtskonstanten vom Lösungsmittel abhängig waren.

Auf der Basis des von Kretschmer und Wiebe verwendeten Modells leiteten Wiebe und Bagley [46] explizite Ausdrücke für die Aktivitätskoeffizienten ab und konnten damit eine Reihe von binären Phasengleichgewichten, bestehend aus Äthanol und gesättigten Kohlenwasserstoffen gut darstellen.

Chen und Bagley [47] erweiterten diesen Ansatz durch Einführung eines Wechselwirkungsparameters nach Scatchard und Hildebrandt [48,49], der vom inerten Lösungsmittel abhängig ist. Damit konnten sie eine größere Zahl von binären Phasengleichgewichten von Alkoholen mit gesättigten Kohlenwasserstoffen beschreiben. Bemerkenswert ist, daß ihr Wechselwirkungsparameter aus Reinstoffdaten korrelierbar ist.

Die Ausdehnung dieses Verfahrens auf Gleichgewichte mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen und anderen aktiven Lösungsmitteln erforderte die Einbeziehung von Kreuzassoziation zwischen den Alkoholassoziaten und den Lösungsmittelmolekülen und führte dann zu physikalisch sinnlosen, nämlich positiven Bildungsenthalpien für die Kreuzassoziate [50]. Außerdem mußten die ΔH - und ΔS -Werte für den reinen Alkohol in diesen Fällen abhängig vom Lösungs-

mittel gewählt werden. Damit gehen wesentliche Vorteile des Verfahrens verloren.

Nagata [51] verband das Modell der kontinuierlichen Assoziation mit dem Guggenheimschen Gittermodell, um in Gemischen von Alkoholen mit aktiven Lösungsmitteln die Aktivitätskoeffizienten und Mischungsenthalpien zu berechnen. Bei Vorgabe eines festen Werts $\Delta H = 25,1$ kJ/mol pro H-Brücke für alle Alkohole und einer spezifischen Gleichgewichtskonstanten für die Selbstassoziation bei 50°C berücksichtigte er Kreuzassoziation zwischen dem Alkohol und dem Lösungsmittel und verwendete zusätzlich zwei temperaturabhängige Wechselwirkungsparameter. Damit konnte er bei den genannten Systemen gute Ergebnisse erzielen.

Erste Versuche, Zustandsgleichungen auf Systeme mit assoziierenden Komponenten anzuwenden, gingen von Modifikationen der Mischungsregeln aus, wobei ein oder zwei binäre Parameter verwendet wurden [52,53,54]. Die Berücksichtigung der Assoziation in Form einer chemischen Reaktion in Verbindung mit dem Zustandsgleichungsverfahren wurde erstmals bei Systemen von Karbonsäuren erfolgreich angewandt [55,56] und später auf wässrige Systeme ausgedehnt [57]. Dabei wurde jeweils eine kubische Zustandsgleichung vom van der Waals-Typ mit einem binären Anpassungsparameter verwendet. Ein vereinfachtes Verfahren zur Berechnung wässriger Systeme, bei dem ein erhöhtes Molekulargewicht von Wasser verwendet wird, gaben Wenzel und Rupp [58] an. Gmehling, Liu und Prausnitz [59] behandelten assoziierende Stoffe wie Wasser, Alkohole und Ketone mit einem (1-2)-Modell und verwendeten dabei die Zustandsgleichung von Donohue [60]. In Systemen mit Kreuzassoziation wurden zwei, sonst ein Parameter pro binärem System angepaßt.

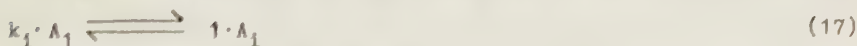
4. Berechnung des Verdampfungsgleichgewichts unter Berücksichtigung der Assoziation mit Hilfe einer kubischen Zustandsgleichung

Zur Berechnung eines Zweiphasengleichgewichts mit Assoziation in beiden Phasen genügt es, bei vorgegebenem T oder p, das Assoziationsgleichgewicht in nur einer Phase zu bestimmen. In Kap. 4.2 wird gezeigt, daß sich daraus mit Hilfe der physikalischen Gleich-

gewichtsbedingungen, d.h. der K-Faktoren nach Gl.(2), das Assoziationsgleichgewicht in der anderen Phase ergibt.

4.1 Assoziation als chemisches Gleichgewicht in der Gasphase

Betrachtet man die Bildung eines Assoziats A_1 aus einer Anzahl von k_1 monomeren Molekülen A_1 einer Substanz als chemische Gleichgewichtsreaktion, so läßt sich dies ausdrücken in der Form



mit den stöchiometrischen Koeffizienten - k_1 und 1.

Bezeichnet man mit n_1 und n_i die Molzahlen der beteiligten Spezies, so erhält man mit der Reaktionslaufzahl λ , ausgehend von n_{01} Monomeren:

$$n_1 = n_{01} - k_1 \lambda$$

$$n_i = \lambda$$

Die Druck- und Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts dieser Reaktion ergibt sich aus folgender Überlegung:

Für die freie Enthalpie G eines idealen Gasgemischs (bei hinreichend tiefem Druck p^+) folgt nach Gl.(1) bei der Temperatur T :

$$G(p^+) = \sum_i n_i^+ G_{0i}^+ + RT \sum_i n_i^+ \ln y_i^+ \quad (18)$$

wobei G_{0i}^+ die freie Enthalpie der reinen Komponente i und n_i^+ bzw. y_i^+ die Molzahlen bzw. Molenbrüche bei p^+ und T bezeichnen.

Erhöht man den Gesamtdruck p^+ auf einen Wert p , so erhält man für G :

$$G(p) = \sum_i n_i G_{0i}^+ + RT \sum_i n_i \ln y_i + \int_{p^+}^p V dp \quad (19)$$

wobei V das Volumen des Gemischs darstellt.

Mit den Beziehungen

$$\frac{\partial}{\partial n_j} \left(\sum_i n_i \ln y_i \right) = \ln y_j \quad (20)$$

$$d n_i = v_i d\lambda \quad (v_i = \text{stöchiometrische Koeffizienten}) \quad (21)$$

$$\text{und } \frac{\partial G}{\partial \lambda} = 0 \quad \text{im Gleichgewicht} \quad (22)$$

ergibt sich aus Gl.(18) bzw. aus Gl.(19):

$$\frac{\partial G(p^+)}{\partial \lambda} = 0 = \sum_i v_i G_{oi}^+ + RT \sum_i v_i \ln y_i^+ \quad (23)$$

$$\frac{\partial G(p)}{\partial \lambda} = 0 = \sum_i v_i G_{oi}^+ + RT \sum_i v_i \ln y_i + \sum_i \left(v_i \int_p^p \frac{\partial v}{\partial n_i} dp \right) \quad (24)$$

wobei $\frac{\partial v}{\partial n_i}$ das partielle Molvolumen bei der Zusammensetzung y_i darstellt.

Speziell im Fall der Reaktion nach Gl.(17) wird über die beiden Komponenten A_1 und A_i mit den stöchiometrischen Koeffizienten $-k_i$ und 1 summiert.

Damit resultiert aus Gl.(23) für die Gleichgewichtskonstante beim Druck p^+ :

$$\ln K^+ = - \sum_{i=1}^2 v_i G_{oi}^+ / RT \quad (25)$$

wobei

$$K^+ = y_i^+ / (y_1^+)^{k_i} \quad (26)$$

Mit der Abkürzung

$$K = y_i / (y_1)^{k_i} \quad (27)$$

folgt aus Gl.(24):

$$\ln K = \ln K^+ - \frac{1}{RT} \sum_{i=1}^2 \left(v_i \int_p^+ \frac{\partial v}{\partial n_i} dp \right) \quad (28)$$

Gl.(28) kann mit einer Zustandsgleichung ausgewertet werden, wenn die entsprechenden Zustandsgleichungsparameter der beteiligten Spezies bekannt sind. Berücksichtigt man weiter

$$\sum_i v_i G_{oi}^+ = \Delta G^+ = \Delta H^+ - T \Delta S^+ \quad (29)$$

wobei sich S^+ auf den Referenzdruck 100 kPa bezieht, so ergibt sich K nach den Gln.(25), (28) und (29) zu

$$\ln K = - \frac{\Delta H^+}{RT} + \frac{\Delta S^+}{R} - \frac{1}{RT} \sum_{i=1}^2 \left(v_i \int_p^+ \frac{\partial v}{\partial n_i} dp \right) \quad (30)$$

Hier werden ΔH^+ und ΔS^+ als temperaturunabhängig angesehen.

Wenn auch beim Druck p noch ideales Gasverhalten angenommen werden kann, gilt

$$\frac{\partial v}{\partial n_i} = \frac{RT}{p} \quad (31)$$

und Gl.(28) vereinfacht sich zu

$$\ln K = \ln K^+ - \sum_{i=1}^2 v_i \ln (p/p^+) \quad (32)$$

In diesem Fall ist K nicht konzentrationsabhängig und kann als Gleichgewichtskonstante angesehen werden. Bezeichnet man mit K_p bzw. K_p^+ die Gleichgewichtskonstanten, ausgedrückt durch die Partialdrucke, so folgt aus Gl.(32)

$$K_p = K_p^+ \quad (33)$$

Für die Bildung weiterer Assoziate gilt Gl.(30) entsprechend. Nach Gl.(27) ergibt sich so für jedes Assoziat i mit der Monomernzahl k_i und dem Ausdruck K_i nach Gl.(30):

$$y_i = K_i y_1^{k_i} \quad (34)$$

Die Berechnung des simultanen Assoziationsgleichgewichts mit M Komponenten einschließlich des Monomeren mit $i = 1$ und $k_1 = 1$ erfolgt nach dem Schema der Abb.2.

Auf der Basis von Startwerten für die Molenbrüche y_i werden zunächst nach Gl.(30) die Größen K_i für jedes Assoziat i berechnet. Mit den K_i läßt sich nach Gl.(34) die Summe der y_i als Funktion von y_1 ausdrücken. Im Fall eines (1-2-4-8)-Modells ergibt sich z.B.:

$$\sum_{i=1}^M y_i = y_1 + K_2 y_1^2 + K_3 y_1^4 + K_4 y_1^8 \quad (35)$$

Mit Hilfe eines Newton-Verfahrens wird y_1 so bestimmt, daß

$$\sum_{i=1}^M y_i = 1 \quad (36)$$

wird. Aus dem erhaltenen Wert für y_1 erhält man mit den K_i die Molenbrüche y_i der Assoziante. Auf der Basis dieser Molenbrüche können wiederum neue Werte für die K_i berechnet werden. Diese Methode der direkten Substitution wird solange wiederholt, bis die prozentuale Änderung der y_i geringer wird als ein vorgegebener Wert ϵ . Für den Fall, daß für den Druck p noch ideales Gasverhalten angenommen werden kann und konzentrationsunabhängige Werte von K_i nach Gl.(32) verwendet werden können, müssen die einzelnen Schritte in Abb.2 nur einmal ausgeführt werden.

Prinzipiell kann das Verfahren zur Bestimmung des Assoziationsgleichgewichts auch auf die Flüssigphase angewandt werden, wenn in Gl.(30) das Flüssigvolumen eingesetzt wird. In dieser Arbeit wird hiervon jedoch kein Gebrauch gemacht.

4.2 Berechnung des überlagerten physikalischen und chemischen Gleichgewichts

Unabhängig davon, ob es sich um eine reine assoziierende Substanz oder um ein Gemisch von inerten und assoziierenden Stoffen handelt, liefert das in Abb.3 gezeigte Vorgehen der Taupunktsrechnung bei der Temperatur T den Gleichgewichtsdruck p und die Gleichgewichtsmolenbrüche y_i in der Gasphase und x_i in der

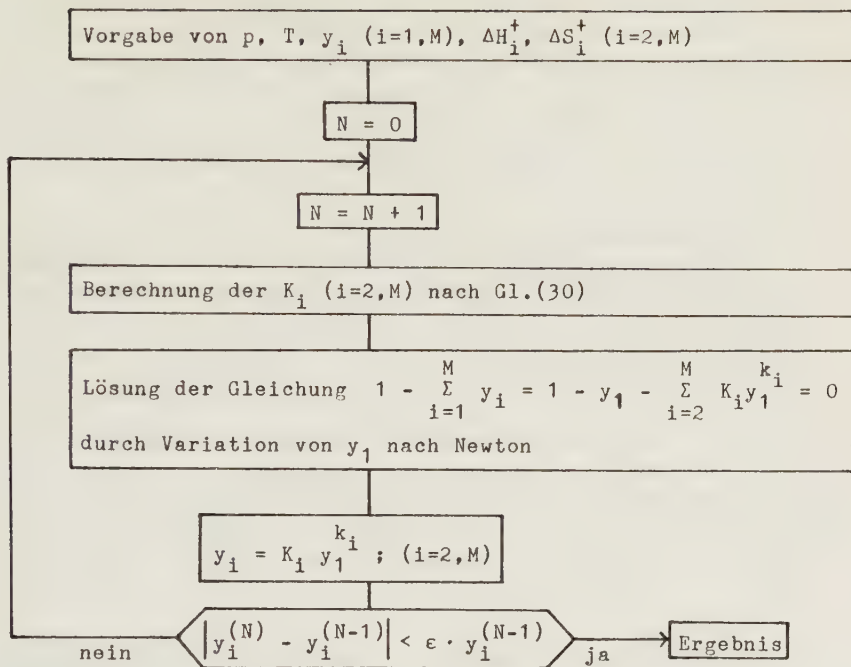


Abb.2: Vorgehen zur Bestimmung des Assoziationsgleichgewichts in der Gasphase

Flüssigkeit. Eine Bestimmung von T bei vorgegebenem p ist in analoger Weise möglich. Die Zustandsgleichungsparameter der beteiligten Spezies sowie die Werte für ΔH_i^+ und ΔS_i^+ werden dabei als bekannt vorausgesetzt.

Ausgehend von der vorgegebenen Temperatur T und den Startwerten für p , x_i und y_i werden in einem ersten Schritt nach dem in 4.1 beschriebenen Verfahren die Molenbrüche y_i bei p und T in der Gasphase bestimmt. Anschließend werden aus den physikalischen Gleichgewichtsbedingungen die K -Faktoren K_i^F nach Gl.(8) berechnet, wobei die Werte der Molenbrüche x_i in der Flüssigkeit vorher normiert werden. Mit Hilfe der K_i^F lassen sich neue Kon-

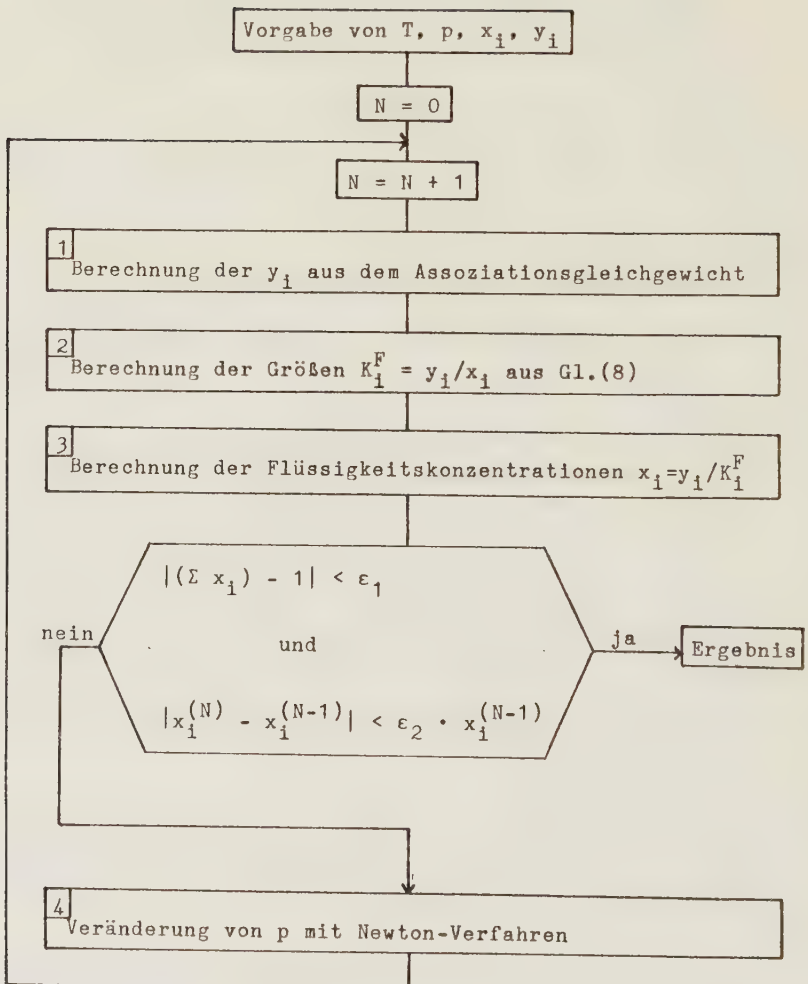


Abb.3: Flußdiagramm einer Taupunktsrechnung

zentrationen x_i bestimmen. Weicht die Summe der x_i von Eins ab, wird der Druck p mit einer Newtonmethode bei konstanten x_i variiert und das Verfahren bei Schritt 1 beginnend wiederholt. Der Gleichgewichtszustand wird erreicht, wenn die Summe der x_i gleich Eins ist und die Molenbrüche x_i von einer Iteration zur nächsten keine Veränderungen mehr zeigen.

Beim Vorliegen eines reinen assoziierenden Stoffs liefert das Verfahren den Sättigungsdampfdruck bei der Temperatur T , im Fall eines Stoffgemischs das Phasengleichgewicht, wobei wegen der Berücksichtigung der Assoziation noch eine Umrechnung der Molenbrüche notwendig ist, die in Kap. 4.4 beschrieben wird.

4.3 Die verwendete Zustandsgleichung

Die Zustandsgleichungen vom van der Waals-Typ haben den Vorteil, daß sie mit wenigen Parametern auskommen und die Berechnung des Volumens $V(p, T)$ über die Lösung einer kubischen Gleichung erfolgen kann.

Parallel zu dieser Arbeit wurde von Schmidt und Wenzel [14] eine dreiparametrische Zustandsgleichung dieses Typs entwickelt, die verglichen mit anderen kubischen Gleichungen den Dampfdruck und das Flüssigkeitsvolumen nichtassoziierender Stoffe besser wiedergibt. Die Gleichung wurde den vorliegenden Rechnungen in einer Modifikation [15] zugrundegelegt, die die Beschreibung des Dampfdrucks höhermolekularer Stoffe einschließt.

Die Zustandsgleichung hat die Form

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V^2 + u b V + w b^2} \quad (37)$$

$$\text{mit} \quad u + w = 1 \quad (38)$$

$$\text{und} \quad w = -3\omega \quad (39)$$

wobei ω den azentrischen Faktor nach Pitzer darstellt.

Die Werte der Parameter a und b lassen sich durch die kritischen Daten T_c und p_c sowie durch ω ausdrücken:

$$a_c = \Omega_a(\omega) \cdot R^2 \cdot T_c^2 / p_c \quad (40)$$

$$b = \Omega_b(\omega) \cdot R \cdot T_c / p_c \quad (41)$$

wobei $\Omega_a = (1 - \zeta_c [1 - \beta_c])^3$

$$\Omega_b = \beta_c \cdot \zeta_c$$

β_c wird als kleinste positive Wurzel der kubischen Gleichung

$$(6\omega + 1) \beta_c^3 + 3\beta_c^2 + 3\beta_c - 1 = 0$$

erhalten und ζ_c ergibt sich zu

$$\zeta_c = 1 / (3 + 3\beta_c \omega)$$

Die Temperaturabhängigkeit des Parameters a folgt einem Ausdruck ähnlich dem von Soave [12]:

$$a(T) = a_c (1 + \kappa(1 - \sqrt{T_r}))^2 \quad (42)$$

mit a_c nach Gl.(40). T_r bezeichnet die reduzierte Temperatur T/T_c . Der Wert von κ ergibt sich bei unterkritischen Temperaturen in Abhängigkeit vom azentrischen Faktor ω :

$$\text{falls } \omega \leq 0,40: \quad \kappa = \kappa_1$$

$$\text{falls } 0,40 < \omega < 0,55: \quad \kappa = \kappa_2(\omega - 0,40)/0,15 + \kappa_1(0,55 - \omega)/0,15$$

$$\text{falls } \omega \geq 0,55: \quad \kappa = \kappa_2$$

wobei $\kappa_1 = \kappa_0 + \frac{1}{70} (5T_r - 3\kappa_0 - 1)^2$

$$\kappa_2 = \kappa_0 + 0,71 (T_r - 0,779)^2$$

und

$$\text{falls } \omega \leq 0,3671: \quad \kappa_o = 0,465 + 1,347\omega - 0,528 \omega^2$$

$$\text{falls } \omega > 0,3671: \quad \kappa_o = 0,8883 + 0,9593(\omega - 0,3671) = 0,5361 + 0,9593\omega$$

Im überkritischen Bereich ($T_r > 1$) gilt:

$$\kappa(T_r, \omega) = \kappa(1, \omega) \quad (43)$$

Die verwendeten Mischungsregeln haben die Form

$$\bar{a} = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (44)$$

$$\bar{b} = \sum_i x_i b_i \quad (45)$$

$$\bar{u} = \sum_i \sqrt{a_{ii}} / \left(\sum_j x_j \sqrt{a_{jj}} \right) x_i u_i \quad (46)$$

Die Mischungsregel für u stammt von Goral [16]. Die a_{ij} ergeben sich zu

$$a_{ij} = (1 - \theta_{ij}) \sqrt{a_{ii} a_{jj}} \quad (47)$$

θ_{ij} berücksichtigt als binärer Parameter Asymmetrien in den Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Molekülen; es gilt

$$\theta_{ij} = \theta_{ji} \quad \text{und} \quad \theta_{ii} = 0. \quad (48)$$

Einsetzen dieser Zustandsgleichung in Gl.(8) bzw. Gl.(30) liefert mit Gl.(9) explizite Ausdrücke für die K-Faktoren K_i^F bzw. die in Gl.(30) definierte Größe K_i . Die Ausdrücke und ihre Herleitung sind im Anhang dargestellt.

4.4 Umrechnung molarer Größen in binären Systemen mit Hilfe des Assoziationsgrads

Unter dem Assoziationsgrad $Z_{\text{ass}}(T)$ in einer Phase mit M verschiedenen Spezies eines assoziierenden Stoffs wird die mittlere Zahl von Monomeren pro Spezies bei der Temperatur T verstanden, d.h. die Monomerzahl k_i der einzelnen Assoziats i , gewichtet mit deren Molenbruch x_i :

$$Z_{\text{ass}}(T) = \sum_{i=1}^M k_i x_i(T) \quad (49)$$

wobei $i=1$ mit $k_1=1$ das Monomere bezeichnet.

Berechnungen von Molvolumina einer assoziierenden Substanz gehen in dieser Arbeit jeweils von einem Mol des diese Substanz bei der Temperatur T charakterisierenden Gemischs von Assoziaten aus. Sie werden auch wahre Molvolumina genannt. Da sich Literaturangaben über Volumina grundsätzlich auf ein Mol eines Stoffs in monomerer Form beziehen, ist eine Umrechnung erforderlich.

Denkt man sich bei der Temperatur T alle Assoziats in Monomere aufgespalten, so erhält man entsprechend Gl.(49) $Z_{\text{ass}}(T)$ Mole Monomere. Dividiert man die wahren Molvolumina durch $Z_{\text{ass}}(T)$, so gelangt man zu den analytischen Molvolumina, die sich auf ein Mol Monomere beziehen. Diese sind mit experimentellen Angaben vergleichbar.

Aus dem binären Phasengleichgewicht in einer Mischung, die aus einem assoziierenden und einem inerten Stoff besteht, wird bei Berücksichtigung der Assoziation ein Mehrstoffgleichgewicht. Die Molenbrüche in der Mischung aus Monomeren, Assoziaten und der inerten Komponente werden als wahre Molenbrüche bezeichnet. Um zu den üblichen binären (= analytischen) Molenbrüchen von inertem Stoff einerseits und dem assoziierenden Stoff andererseits zu gelangen, ist folgende Umrechnung durchzuführen:

Liegen in dem Gemisch n_B Mole der inerten Substanz und jeweils n_i Mole des Assoziats i , das sich aus k_i Monomeren zusammensetzt,

vor, so beträgt die Gesamtanzahl monomerer Moleküle

$$n_{\text{ges}} = n_B + \sum_{i=1}^M k_i n_i \quad (50)$$

wobei über alle Assoziante i einschließlich des Monomeren summiert wird. Der analytische Molenbruch der inerten Komponente ergibt sich dann zu

$$X_B = n_B / n_{\text{ges}} = n_B / (n_B + \sum_{i=1}^M k_i n_i) \quad (51)$$

und der analytische Molenbruch der assoziierenden Substanz zu

$$X_A = 1 - X_B \quad (52)$$

Im folgenden werden unter X , Y immer analytische und unter x , y weiterhin wahre Molenbrüche verstanden.

5. Die Anpassung der Modellparameter einer reinen assoziierenden Substanz an Reinstoffdaten

In Kap. 2 wurden die unterschiedlichen Vorstellungen über die Assoziation durch Wasserstoffbrückenbindungen in Alkoholen und Wasser diskutiert. Während bei den ersten noch von konkreten k -meren ring- oder kettenförmiger Struktur ausgegangen wird, nimmt man beim Wasser häufig noch Cluster- und Netzwerkmodelle an. Die letztgenannten Modelle werden in dieser Arbeit nicht berücksichtigt. Vielmehr wird eine endliche Anzahl von Assoziaten bestehend aus maximal 15 Monomeren vorausgesetzt, wobei nicht zwischen ring- oder kettenförmigen Strukturen unterschieden wird.

5.1 Anzahl der Parameter eines Assoziationsmodells

Zur Charakterisierung durch die Zustandsgleichung (37) sind für jede Komponente eines Assoziationsmodells die Parameter a_c , b und u bzw. die äquivalenten Größen T_c , p_c und w erforderlich. Ferner werden für jedes Assoziat die Werte ΔH^+ und ΔS^+ benötigt. Hinzu kommen die in Gl.(45) definierten Wechselwirkungs-

parameter Θ_{ij} . Somit beträgt im allgemeinen Fall von M Komponenten die Anzahl der Parameter

$$N_M = 3M + 2(M-1) + \sum_{i=1}^{M-1} i \quad (53)$$

Für $M = 4$ erhält man z.B. bereits 24 Parameter.

Im Interesse einer Reduzierung der Parameterzahl wurde daher allgemein $\Theta_{ij} = 0$ gesetzt. Abweichungen von dieser Festlegung werden in Kap. 5.4 diskutiert. In Anlehnung an die Verhältnisse bei den Alkanen wurden ferner die Werte a_{ii} und b_i der Komponente i bei einer Temperatur T in Abhängigkeit von der Monomerzahl k_i korreliert:

$$a_{ii} = A_0 + A_1 k_i + A_2 k_i^2 \quad (i=1, M) \quad (54)$$

$$b_i = B_0 + B_1 k_i \quad (i=1, M) \quad (55)$$

Dadurch werden $2M$ Parameter a_{ii} und b_i durch 5 Parameter A_0 , A_1 , A_2 , B_0 und B_1 ersetzt. Werden a_{11} und b_1 als freie Parameter beibehalten, ergibt sich

$$a_{ii} = a_{11} \frac{A_0 + A_1 k_i + A_2 k_i^2}{A_0 + A_1 + A_2} = a_{11} \frac{1 + \bar{A}_1 k_i + \bar{A}_2 k_i^2}{1 + \bar{A}_1 + \bar{A}_2} \quad (56)$$

$$b_i = b_1 \frac{B_0 + B_1 k_i}{B_0 + B_1} = b_1 \frac{1 + \bar{B}_1 k_i}{1 + \bar{B}_1} \quad (57)$$

mit den Parametern a_{11} , b_1 , $\bar{A}_1$, $\bar{A}_2$ und $\bar{B}_1$.

Für eine reine assoziierende Substanz bleiben damit $M+5+2(M-1)$ Parameter zu bestimmen.

5.2 Auswahl experimenteller Reinstoffdaten für die Parameteranpassung

Es wurde angestrebt, die Parameter des Assoziationsmodells einer bestimmten Substanz so zu wählen, daß folgende Reinstoffeigenschaften, soweit experimentelle Werte dafür vorliegen, damit beschrieben werden:

- die kritischen Daten T_c und p_c des Reinstoffs
- Sättigungsdampfdrucke bei verschiedenen Temperaturen; es wurden im allgemeinen fünf Dampfdruckwerte im Bereich zwischen 5 kPa und dem kritischen Druck gewählt.
- Sättigungsvolumina der Flüssigkeit
- Sättigungsvolumina des Dampfes
- ein vorgegebener Assoziationsgrad bei einer bestimmten Temperatur

5.3 Das Verfahren der Parameteranpassung

Zur Auffindung der Parameter eines Assoziationsmodells wurde ein Optimierprogramm eingesetzt. Die Berechnung der Zielfunktionen nach Vorgabe von Werten für die Variablen $\bar{A}_1$, $\bar{A}_2$, $\bar{B}_1$, ω_1 , ΔH_1^+ und ΔS_1^+ geschah auf folgende Weise:

1. Anpassung der Zustandsgleichungsparameter a_{11} und b_1 an experimentelle kritische Daten T_c und p_c . Das Verfahren wird in Kap. 5.3.1 vorgestellt.
2. Durchführung von Taupunktsrechnungen bei vorgegebenen Temperaturen T , die in 5.3.2 beschrieben werden; dabei ergeben sich die Abweichungen der experimentellen Dampfdruck- und Volumendaten sowie des vorgegebenen Assoziationsgrads von den berechneten Werten.

5.3.1 Anpassung an den kritischen Punkt

Der kritische Punkt einer reinen Substanz ist gekennzeichnet durch die folgenden Bedingungen bei konstanter Temperatur:

$$\left. \frac{dp}{dV} \right|_T = \left. \frac{d^2p}{dV^2} \right|_T = 0 \quad (58)$$

Sind die Zustandsgleichungsparameter a_c und b bekannt, lassen sich mit diesen Bedingungen kritischer Druck und kritische Temperatur bestimmen. Umgekehrt können aus vorgegebenem p_c und T_c die Werte a_c und b berechnet werden.

Im Fall einer assoziierenden Substanz tritt die Schwierigkeit auf, daß sich die Zustandsgleichungsparameter auf ein Gemisch beziehen. Sie sind daher selbst noch über die Konzentrationen des Assoziationsgleichgewichts, die in die Mischungsregeln für a , b und u eingehen, druck- bzw. volumenabhängig. Man hat also

$$p = p(V, T, \bar{a}(V), \bar{b}(V), \bar{u}(V))$$

und die erste Ableitung nach V lautet beispielsweise:

$$\left. \frac{dp}{dV} \right|_T = \frac{\partial p}{\partial V} + \frac{\partial p}{\partial \bar{a}} \frac{d\bar{a}}{dV} + \frac{\partial p}{\partial \bar{b}} \frac{d\bar{b}}{dV} + \frac{\partial p}{\partial \bar{u}} \frac{d\bar{u}}{dV} \quad (59)$$

Die Größen

$$r = \frac{\partial p}{\partial V} - \left. \frac{dp}{dV} \right|_{T=T_c} \quad (60)$$

und

$$l = \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} - \left. \frac{d^2 p}{dV^2} \right|_{T=T_c} \quad (61)$$

können nach Moorwood [61] analytisch als Funktionen von a_{11} , b_1 und V dargestellt werden, wenn sich die übrigen a_{ii} und b_i durch a_{11} und b_1 ausdrücken lassen. In dieser Arbeit wurden dazu abweichend von [61] aus den Gln.(56) bzw. (57) die Verhältnisse

$$F_i = \frac{a_{ii}}{a_{11}} = \frac{1 + \bar{A}_1 k_i + \bar{A}_2 k_i^2}{1 + \bar{A}_1 + \bar{A}_2} \quad (62)$$

und

$$G_i = \frac{b_i}{b_1} = \frac{1 + \bar{B}_1 k_i}{1 + \bar{B}_1} \quad (63)$$

verwendet. Die Gemischwerte $\bar{a}$ und $\bar{b}$ nach Gln.(44) und (45) erhalten so mit Gln.(62) und (63) die Form

$$\bar{a} = a_{11} \sum_i \sum_j y_i y_j (1 - \Theta_{ij}) \sqrt{F_i F_j} \quad (64)$$

$$\bar{b} = b_1 \sum_i y_i G_i \quad (65)$$

Die Werte von a_{11} , b_1 und V bei $T=T_c$ werden in einem iterativen Verfahren von Moorwood [61] nach folgendem Schema bestimmt:

1. Vorgabe von Startwerten für a_{11} , b_1 und V
2. Berechnung der a_{ii} und b_i aus a_{11} und b_1 mit den Größen F_i und G_i nach Gln.(62) und (63) (abweichend von [61]).
3. Berechnung des Assoziationsgleichgewichts bei $T=T_c$ beim Molvolumen V und bei zwei benachbarten Volumina zur Bestimmung der Werte $\bar{a}$, $\bar{b}$ und $\bar{u}$ und ihrer ersten und zweiten Ableitungen nach V
4. Berechnung von r und l in Gln.(60) und (61).
5. Bestimmung neuer Werte für a_{11} , b_1 und V aus den Bedingungen

$$\frac{\partial p}{\partial V} = r$$

$$\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} = l$$

$$\text{und } p = p_c.$$

6. Falls die relativen Änderungen in a_{11} und b_1 größer als ϵ sind, wird bei Punkt 2 wieder begonnen.

Eine detaillierte Darstellung der Verfahrensschritte 3, 4 und 5 findet man in [61].

Nach Bestimmung von a_{11} und b_1 liegen auch alle a_{ii} und b_i bei der kritischen Temperatur T_c des assoziierenden Stoffs vor. Aus den a_{ii} und b_i lassen sich die hypothetischen kritischen Daten T_{ci} und p_{ci} in der gleichen Weise wie für nichtassoziiierende Stoffe aus den Gln.(40) und (41) mit Hilfe eines iterativen Verfahrens berechnen. Dazu muß die Temperaturabhängigkeit der a_{ii} nach Gl.(42) verwendet werden, wobei die ω_i bzw. u_i an dieser Stelle als bekannt angesehen werden.

5.3.2 Anpassung an Dampfdruck- und Volumendaten

Auf der Basis der nun bekannten Werte für T_{ci} , p_{ci} sowie für ω_i , ΔH_i^+ , ΔS_i^+ sind zu vorgegebenen Temperaturen mittels Taupunktsrechnung jeweils Sättigungsdampfdruck sowie das zugehörige analytische Flüssigkeits- und Dampfvolumen zu ermitteln. Das Prinzip der Dampfdruckberechnung wurde bereits in Kap. 4.2 vorgestellt. Da eine solche Berechnung im Verlauf der Optimierung sehr häufig durchzuführen ist, wurde im Interesse einer Verkürzung der Rechenzeit an dem in Abb.3 gezeigten Verfahren folgende Vereinfachung vorgenommen: Die in Abb.3 in Schritt 1 dargestellte iterative Bestimmung der Dampfzusammensetzung wird nur einmal und zwar beim experimentellen Wert des Sättigungsdampfdrucks durchgeführt (die Schleife beginnt dann mit Schritt 2).

Aus dem so bei einer Temperatur T berechneten Dampfdruck p wurde zusammen mit dem experimentellen Wert $p_{exp.}$ eine Zielfunktion

$$Z_p = (p - p_{exp.}) / p_{exp.} \quad (66)$$

gebildet, die durch Variation der Modellparameter zu minimieren ist.

Die im Verlauf der Taupunktsrechnung anfallenden Molvolumina der gasförmigen und flüssigen Phase wurden, wie in Kap. 4.4 beschrieben, in analytische Molvolumina $V_{anal.}$ umgerechnet, aus denen die Zielfunktionen

$$Z_v = (V_{anal.} - V_{exp.}) / V_{exp.} \quad (67)$$

gebildet wurden.

Der berechnete Assoziationsgrad $Z_{\text{ber.}}$, der sich aus den berechneten Flüssigkeitskonzentrationen ergibt, wurde mit dem vorgegebenen Wert $Z_{\text{vor.}}$ verglichen und führte zur Zielfunktion

$$Z_A = Z_{\text{ber.}} - Z_{\text{vor.}} \quad (68)$$

Die Anzahl der verwendeten Zielfunktionen war davon abhängig, ob und in welchem Temperaturbereich experimentelle Daten für einen bestimmten assoziierenden Stoff vorlagen. Waren Dampfdrucke von 5 kPa bis zum kritischen Druck p_c verfügbar, wurden fünf Zielfunktionen nach Gl.(66) verwendet, in Fällen mit weniger Daten nur drei oder vier. Für die Molvolumina der Flüssigkeit und des Dampfes wurde in der Regel je eine Zielfunktion verwendet. Wenn wie bei Wasser und den niedermolekularen Alkanolen entsprechende Daten vorlagen, wurden mehrere Zielfunktionen bei verschiedenen Temperaturen eingesetzt. Standen für das Molvolumen des Dampfes keine Daten zur Verfügung, wurde lediglich die Bedingung gestellt, daß wenigstens 99 Mol % Monomere im Dampf enthalten sind.

Falls für die kritischen Daten T_c und p_c keine experimentellen Daten vorlagen, wurden sie als weitere Parameter behandelt, die von der Optimierungsroutine so bestimmt wurden, daß sie eine optimale Darstellung von Dampfdruck und Volumina lieferten.

5.3.3 Optimierungsroutinen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Optimierungsprogramm von Powell [62] und die Simplexmethode nach Nelder und Mead [63] verwendet. Das Powellsche Programm stellt eine Kombination von Newton-Raphson-Schritten [64] mit der Methode des steilsten Abstiegs dar. Die verwendete Version ist für maximal 20 Variable ausgelegt und benötigt für jede Variable einen Startwert. Dagegen müssen beim Simplexalgorithmus bei N Variablen ($N \leq 19$) mindestens $N + 1$ Startwerte pro Variabler vorgegeben werden. Einen Vergleich der Leistungsfähigkeit beider Verfahren bringt Kap. 5.4.

5.4 Untersuchungen zur optimalen Darstellung der Reinstoffdaten

Wahl der Optimierungsroutine

Ausgangspunkt unserer an Wasser und Äthanol durchgeführten Untersuchungen waren Modelle mit wenigen, kleinen Assoziaten. Zunächst wurden nur jeweils zwei bis drei Variable mit der Powell'schen Methode optimiert. Dabei handelt es sich im Falle eines (1-2-3)-Modells um die Parameter ΔH_2^+ , ΔS_2^+ oder ΔH_3^+ , ΔS_3^+ oder die ω_1 oder die Faktoren F_1 und G_1 nach Gln.(62) und (63), wobei die Korrelationen nach Gln.(54) und (55) noch nicht verwendet wurden. Die Startwerte für ΔH_1^+ und ΔS_1^+ orientierten sich, soweit vorhanden, an Literaturdaten (siehe Kap. 2). Die verbleibenden Parameter wurden entweder fest vorgegeben oder an die Variablen gekoppelt (z.B. $\Delta H_3^+ = 3 \Delta H_2^+$ bei Annahme ringförmiger Trimere).

Die Routine von Powell erwies sich dabei im allgemeinen als sehr effektiv. Wegen der geringen Zahl der angepaßten Parameter ergaben sich aber noch Abweichungen im Dampfdruck von einigen Prozent. Zur Beurteilung der Wiedergabe des Dampfdrucks wurde dazu jeweils die gesamte Dampfdruckkurve nach dem Verfahren von Abb.3 berechnet und mit weiteren experimentellen Daten verglichen. Wenn fünf bis sechs Variable eingeführt wurden, um die Dampfdruckdarstellung zu verbessern, zeigte sich, daß das Powellsche Verfahren häufig nicht mehr zufriedenstellend arbeitete. Als Alternative wurde der Simplexalgorithmus verwendet, der sich als zuverlässiger, wenn auch langsamer erwies. Während das Programm von Powell höchstens 100 Iterationen benötigte, kamen beim Simplexverfahren bis zu 600 Suchschritte vor.

Der Simplexalgorithmus bietet den Vorteil, daß man für die einzelnen Variablen nicht nur einzelne Werte, sondern physikalisch sinnvolle Wertbereiche angeben kann, in denen das Programm nach einer Lösung suchen soll.

Bei Wasser ließ sich so mit einem (1-2-3)-Modell mit 7 Variablen und in diesem Fall 8 Zielfunktionen nach 200 Funktionsaufrufen eine maximale Abweichung des Dampfdrucks von 2 % im Bereich von

0,6 kPa bis zum kritischen Druck p_c erzielen. Auch die Volumina wurden gut wiedergegeben.

Einführung größerer Assoziate

Aus parallel durchgeführten Berechnungen binärer Phasengleichgewichte in wässrigen und alkoholischen Systemen ließ sich jedoch ableiten, daß der mit einem (1-2-3)-Modell erzielbare Assoziationsgrad zu gering war. Der maximale Assoziationsgrad eines solchen Modells beträgt drei und kann nur durch Hinzunahme größerer Assoziate erhöht werden. Es stellt sich die Frage, ob ein kontinuierliches Modell, das alle Assoziate bis hin zum höchsten enthält oder ein diskontinuierliches Modell vorzuziehen ist, das mit einzelnen ausgewählten Assoziaten arbeitet. Im ersten Fall steigt die Zahl der Variablen so stark an, daß nicht mehr alle Modellparameter unabhängig voneinander angepaßt werden können. Es sind dann konstante Inkremente für ΔH^+ und ΔS^+ von einem Assoziat zum nächstgrößeren einzuführen, entsprechend dem in 2.2 vorgestellten Mecke/Kempton-Modell. Die Inkremente selbst werden angepaßt. Für die azentrischen Faktoren der Komponenten eines kontinuierlichen Assoziationsmodells wird in analoger Weise ebenfalls ein Inkrement eingeführt. Abweichend davon können für einzelne Assoziate die Werte ΔH_1^+ und ΔS_1^+ oder ω_1 auch direkt variiert werden. Dagegen können bei diskontinuierlichen Modellen mit bis zu fünf Assoziaten alle Variablen frei angepaßt werden.

Bezüglich der Reinstoffdarstellung und auch der Beschreibung binärer Phasengleichgewichte konnten bei gleichem Assoziationsgrad zwischen kontinuierlichen und diskontinuierlichen Modellen keine wesentlichen Unterschiede festgestellt werden. Da die diskontinuierlichen Modelle wegen der geringeren Zahl von Komponenten weniger Rechenzeit benötigen, wurde ihnen im Verlauf der Untersuchungen der Vorzug gegeben.

Wenn höhere Assoziate als Tetramere in ein Modell aufgenommen wurden, um den Assoziationsgrad zu steigern, stellte man fest, daß sich die erzielbare Reinstoffbeschreibung verschlechterte.

So ergaben sich bei Äthanol für ein (1-2-4-8-12)-Modell bei freier Anpassung von $\bar{A}_1$, $\bar{A}_2$, $\bar{B}_1$ und aller ΔH_i^+ , ΔS_i^+ und ω_i (16 Variable) bei 13 Zielfunktionen und einem Assoziationsgrad von sechs bei $T_r = 0,6$ Abweichungen im Dampfdruck von bis zu 7 %. Dies war ein unerwartetes Ergebnis, weil bei gleichbleibender Zahl von Zielfunktionen eine größere Zahl von Variablen zur Verfügung stand.

Einfluß der Wechselwirkungsparameter

Es wurde nun untersucht, ob die Wechselwirkungsparameter Θ_{ij} empfindliche Parameter bezüglich der Darstellung der Reinstoffeigenschaften darstellen. Dazu wurden bei verschiedenen Modellen die Werte Θ_{12} und Θ_{23} als freie Variable behandelt, und die anderen Θ_{ij} in folgender Weise daran gekoppelt:

$$\Theta_{1j} = \Theta_{12} \quad (j = 3, M)$$

$$\Theta_{ij} = \Theta_{23} \quad (i=2, M; j=4, M)$$

Auf diese Weise wurde der besonderen Rolle der Monomeren bei der Bildung der Assoziate Rechnung getragen. Diese Korrelation wurde an Modellen wie (1-2-4-6), (1-2-4-8) und (1-2-4-10) mit Assoziationsgraden bei $T_r = 0,6$ von 4,8 bis 6,4 untersucht. Dabei zeigte sich:

1. Eine merkliche Verbesserung konnte auf diese Weise nicht erzielt werden.
2. Selbst bei Vorgabe von Startwerten für Θ_{12} und Θ_{23} , die deutlich von Null verschieden waren, fand das Optimierungsprogramm für diese Größen Werte in der Nähe von Null.

Eine andere Korrelation für die Wechselwirkungsparameter Θ_{ij} von der Form

$$\Theta_{ij} = f \cdot |k_i - k_j| \quad ; \quad (i, j = 1, M)$$

wurde ebenfalls geprüft. Dabei stellen k_i und k_j die Monomerzahlen der jeweiligen Modellkomponente und f einen Proportionalitäts-

faktor dar, der als anzupassende Variable behandelt wurde. Doch auch hierdurch konnte die Wiedergabe der Dampfdruckkurve nicht wesentlich verbessert werden, so daß im folgenden wieder mit $\Theta_{ij} = 0$ gerechnet wurde.

Einfluß einer Temperaturabhängigkeit von ΔH_i^+

Bisher wurde davon ausgegangen, daß die Reaktionsenthalpien ΔH_i^+ temperaturunabhängig sind. Es wurden auch Untersuchungen unter der Annahme einer linearen Temperaturabhängigkeit nach

$$\Delta H_i^+(T) = \Delta H_i^+(T_0) + C_i (T - T_0)$$

durchgeführt. Diese führten jedoch zu keiner merklichen Verbesserung der Dampfdruckbeschreibung.

Einfluß einer Variation des kritischen Punkts

Am Beispiel Äthanol wurde auch untersucht, ob eine geringe Modifikation der kritischen Daten T_c und p_c innerhalb experimenteller Unsicherheiten zu einer Verbesserung der Dampfdruckwiedergabe führt. Dazu wurden T_c und p_c selbst als Variable behandelt und als Zielfunktionen Dampfdrucke unter 400 kPa gewählt. Es zeigte sich aber, daß z.B. der kritische Druck bei gleichbleibender kritischer Temperatur um 15 bis 20 % verkleinert werden mußte, um im Druckbereich von 5 bis 400 kPa maximale Abweichungen von unter einem Prozent zu erzielen. Da solche Abweichungen außerhalb der Meßungenauigkeit liegen, schied diese Möglichkeit aus.

Einfluß einer Modifikation der Zustandsgleichung für hochsiedende Stoffe

Die Zustandsgleichung von Schmidt und Wenzel [14] war hauptsächlich auf der Basis von Daten der Kohlenwasserstoffe bis C_{10} entwickelt worden. Während Dekan ein Molekulargewicht von 142 besitzt, liegt beispielsweise das Molekulargewicht des Dodekameren von Äthanol bei 553. Somit konnte nicht ausgeschlossen werden,

daß die Zustandsgleichung für die höheren Assoziatate weniger gut geeignet ist. Deshalb wurde die Wiedergabe der Dampfdrucke der Normalparaffine C_{11} bis C_{20} durch die verwendete Zustandsgleichung untersucht. Dabei stellte sich heraus, daß die Korrelation $a(T)$ für Stoffe mit azentrischen Faktoren $\omega_1 > 0,55$ abgewandelt werden mußte [15]. Diese modifizierte Form der Zustandsgleichung (37) führte auch zu einer wesentlich verbesserten Darstellung des Dampfdrucks von Wasser und Äthanol und wurde deshalb in dieser Arbeit verwendet.

Einsatz von Wichtungsfaktoren bei der Optimierung

In Fällen wie beim Äthanol, wo sich nicht die gesamte Dampfdruckkurve mit einer maximalen Abweichung von einem Prozent beschreiben ließ, wurde diese Genauigkeitsanforderung auf Drucke von 5 bis 400 kPa beschränkt, da in diesem Druckbereich die Mehrzahl der vermessenen Phasengleichgewichte liegt. Dazu wurden die in diesen Bereich fallenden Zielfunktionen des Dampfdrucks mit einem Faktor W mit $1 \leq W \leq 5$ gewichtet. Höhere Wichtungsfaktoren erwiesen sich als ungeeignet, da dann andere Zielfunktionen wie die der Volumina bei der Optimierung zu wenig Berücksichtigung fanden. Die Zielfunktion für den gewünschten Assoziationsgrad erhielt ebenfalls allgemein einen Wichtungsfaktor $W \sim 5$. Die geeignetsten Werte für die Wichtungsfaktoren wurden empirisch gefunden.

Auswahl der Assoziatate eines Modells zu vorgegebenem Assoziationsgrad

Grundsätzlich kann ein bestimmter Assoziationsgrad zu vorgegebener Temperatur durch verschiedene Modelle erreicht werden. Unsere Untersuchungen haben gezeigt, daß die Reinstoffbeschreibung schwieriger wird, wenn große Assoziatate wie Dodekamere selbst in geringer Konzentration in einem Gemisch enthalten sind. Deshalb wurden keine größeren Assoziatate herangezogen, als zum Erreichen eines bestimmten Assoziationsgrads notwendig waren. Alternative Modelle wie (1-2-4-8-12) und (1-2-4-6-8-10-12) wurden bei Äthanol untersucht. Es ergab sich kein merklicher Unterschied in der Darstellung experimenteller Daten. Bei 1-Pentanol wurde neben dem

(1-2-3-4)-Modell auch ein (1-2-4)-Modell geprüft. Das (1-2-3-4)-Modell lieferte hier eine bessere Beschreibung des Reinstoffs. Ohne solche Untersuchungen bei anderen assoziierenden Stoffen zu wiederholen, wurden im folgenden mit steigendem Assoziationsgrad allgemein die Modelle (1-2), (1-2-3), (1-2-3-4), (1-2-4-6), (1-2-4-8) und (1-2-4-8-12) verwendet.

5.5 Konvergenzprobleme

Optimierungsprogramme variieren die anzupassenden Größen ohne Rücksicht darauf zu nehmen, ob die zugewiesenen Werte in einem physikalisch sinnvollen Bereich liegen. Bei den auf der Basis dieser Variablenwerte durchzuführenden Taupunktsrechnungen können deshalb auch undurchführbare Rechenoperationen wie z.B. die Berechnung des Logarithmus einer negativen Zahl verlangt werden. Um einen Abbruch zu verhindern, wurden in den entsprechenden Unterprogrammen Abfragen auf negative Argumente von Wurzeln und Logarithmen eingebaut. In einem solchen Fall wurden den zugehörigen Zielfunktionen hohe Werte zugewiesen, so daß der Algorithmus sich von diesen Variablenwerten abwandte.

Ein weiteres Problem ergab sich speziell bei Rechnungen mit Modellen, die größere Assoziante wie Hexamere oder höhere enthalten. Hier neigten die Taupunktsrechnungen insbesondere bei tieferen Temperaturen zur Divergenz. Z.B. traten bei den Newtonschritten für die Bestimmung von p Oszillationen auf, die aus der starken Druckabhängigkeit der Molenbrüche y_i schwerflüchtiger Komponenten resultieren. Starke Änderungen der y_i hatten über die K -Faktoren K_i^F starke Änderungen der x_i zur Folge. Dies führte seinerseits zu starken Änderungen der Iterationsvariablen p im nachfolgenden Newtonschritt, da $(\sum x_i - 1)$ die Zielfunktion für das Iterationsverfahren darstellt. Um in solchen Fällen Divergenz zu verhindern, wurde zwischen Schritt 3 und Schritt 4 in Abb.3 eine Dämpfung der x_i nach Gl.(69) eingefügt:

$$x_i^{(N)} = D \cdot x_i^{(N-1)} + (1-D) \cdot x_i^{(N)} \quad (69)$$

Für den Dämpfungsfaktor D wurden Werte zwischen 0 und 0,75 verwendet.

Eine analoge Dämpfung mußte auch bei der iterativen Anpassung der Parameter a_{11} und b_1 an den kritischen Punkt (Kap. 5.3.1) eingeführt werden.

Auswahl von Startwerten

Bei Anwendung des Simplexalgorithmus können zu jeder Variablen die notwendigen Startwerte so gewählt werden, daß sie den physikalisch sinnvollen Bereich dieser Variablen abdecken. Da dieser Bereich, wie in Kap. 2 z.B. an den Werten für ΔH^+ dargestellt wurde, sehr weitgespannt ist, wurde bei diesem Vorgehen häufig Divergenz erhalten.

Bessere Ergebnisse konnten erzielt werden, wenn die Startwerte aus einem engeren Gebiet gewählt wurden. Wenn dann das Optimierungsprogramm kein akzeptables Ergebnis lieferte und Werte außerhalb dieses eingegengten Gebiets anstrebte, erwies es sich als zweckmäßig, einen weiteren Optimierungsversuch durchzuführen. Hierzu wurden die Startwerte der aufgezeigten Tendenz folgend neu gewählt und führten dann häufig zu einem befriedigenden Ergebnis. Die so erhaltenen Lösungen blieben im physikalisch sinnvollen Bereich.

5.6 Kurzbeschreibung der Unterprogramme

Subroutine CRIT (Aufruf durch Hauptprogramm PAR, dessen Funktion sich im wesentlichen auf diesen Aufruf beschränkt):

Einlesen von Startwerten für x_1 und y_1 , Schrittweiten und Konvergenzkriterien für die Newtonverfahren, Startwerten für das Optimierungsprogramm sowie von experimentellen Reinstoffdaten. Aufruf des Optimierungsprogramms SIMP oder POSSQ zur Anpassung der freien Modellparameter an experimentelle Daten.

Ausdrucken der Optimierungsergebnisse.

Anschließend wird die auf der Basis der angepaßten Parameter berechnete Dampfdruckkurve mit weiteren experimentellen Daten verglichen.

Subroutine SIMP (Aufruf durch CRIT):

Optimierung nach dem Simplexalgorithmus von Nelder und Mead [63].
Zur Berechnung der Zielfunktionen wird die Subroutine ABC aufgerufen.

Subroutine POSSQ (Aufruf durch CRIT):

Optimierung nach der Methode von Powell [62].
Zur Berechnung der Zielfunktionen wird die Subroutine ABC aufgerufen.

Subroutine ABC (Aufruf durch SIMP oder POSSQ):

Für die Anpassung an die kritischen Daten T_c und p_c wird die Subroutine CPAB aufgerufen. Der anschließende Aufruf der Subroutine DEW liefert berechnete Dampfdrucke und Volumina; mit diesen Größen werden die in Kap. 5.3.2 vorgestellten Zielfunktionen berechnet.

Subroutine CPAB (Aufruf durch ABC):

Anpassung der Parameter a_{11} und b_1 an die kritischen Daten T_c und p_c des assoziierenden Stoffs nach dem in 5.3.1 beschriebenen Verfahren.

Subroutine DEW (Aufruf durch CRIT oder ABC):

Berechnung der hypothetischen kritischen Temperaturen des Monomeren und der Assoziats.

Durch wiederholten Aufruf der Subroutine KPFAc und YCONX wird das Assoziationsgleichgewicht in der Gasphase bei experimentellen Druckwerten bestimmt.

Taupunktsrechnung durch Aufruf der Subroutine FMINM.

Subroutine FMINM (Aufruf durch DEW):

Durchführung der Taupunktsrechnung mit Hilfe des Newtonverfahrens. Die Zielfunktion ist $(-1 + Ex_1)$ und wird durch Aufruf von Subroutine CALFM2 berechnet.

Subroutine CALFM2 (Aufruf durch FMINM):

Berechnet die Zielfunktion $(-1 + Ex_1)$. Dazu wird entsprechend Abb.3 zuerst das Assoziationsgleichgewicht in der Gasphase für den

aktuellen Druck p durch wiederholten Aufruf der Subroutinen KPFAC und YCONX bestimmt. Beim verkürzten Verfahren nach 5.3.2 wird dieser Schritt übersprungen. Anschließend werden durch Aufruf der Subroutine KFACM die K-Faktoren K_i^F berechnet. Über $x_i = y_i / K_i^F$ werden daraus die Flüssigkeitsmolenbrüche für die Zielfunktion erhalten.

Subroutine KPFAC (Aufruf durch DEW oder CALFM2):

Berechnet die Größen K_i nach Gl.(30) für die Bestimmung des Assoziationsgleichgewichts in der Gasphase. Zur Berechnung der dazu erforderlichen Volumina wird Subroutine VVD aufgerufen.

Subroutine YCONX (Aufruf durch DEW oder CALFM2):

Führt das Newtonverfahren zur Bestimmung der Molenbrüche y_i in der Gasphase nach Gln.(34) und (36) durch.

Subroutine KFACM (Aufruf durch CALFM2):

Berechnet die K-Faktoren K_i^F nach Gl.(A4) im Anhang.

Zur Berechnung der dazu erforderlichen Volumina wird Subroutine VVD aufgerufen.

Subroutine VVD (Aufruf durch KPFAC oder KFACM):

Berechnet Gas- oder Flüssigkeitsvolumen des Gemischs bei p und T .

6. Binäre Verdampfungsgleichgewichte zwischen einer inerten und einer assoziierenden Substanz

Da sich die Mehrzahl der vorliegenden experimentellen Gleichgewichtsdaten auf Zweikomponentensysteme bezieht, werden nur binäre Gleichgewichte betrachtet. Speziell werden binäre Systeme zwischen einer inerten (= nichtassoziierenden) und einer assoziierenden Substanz behandelt.

Neben den Reinstoffparametern sind zur Berechnung solcher Gleichgewichte die Wechselwirkungsparameter Θ_{ij} nach Gl.(47) zwischen dem inerten Stoff und dem Monomeren bzw. den Assoziaten erforderlich. In Kap. 7.2 wird gezeigt, wie sich diese Θ_{ij} durch den

Wechselwirkungsparameter zwischen inertem Stoff und dem Monomeren, der im folgenden mit THETA bezeichnet wird, ausdrücken lassen. Dadurch bleibt zur Berechnung eines binären Gleichgewichts nur ein binärer Parameter erforderlich.

6.1 Berechnung von Verdampfungsgleichgewichten mit Hilfe von Taupunktsrechnungen

Das Verfahren der Taupunktsrechnung wurde in Kap. 4 bereits beschrieben. Dabei wurde speziell auf die Bestimmung des Assoziationsgleichgewichts einer reinen Substanz in der Gasphase eingegangen. Die Erweiterung des Gemischs von Monomeren und Assoziaten um eine inerte Komponente erfordert neben der Vorgabe eines Werts für THETA folgende Abwandlung des in 4.1 beschriebenen Vorgehens:

Bezeichnet man mit y_{inert} den wahren Molenbruch der inertten Komponente in der Gasphase und behält man die Nomenklatur für die M Komponenten des assoziierenden Stoffs bei, wird die Bedingung (36) erweitert zu

$$y_{\text{inert}} + \sum_{i=1}^M y_i = 1 \quad (70)$$

Der analytische Molenbruch Y_B der inertten Komponente ist nach Gl.(51) definiert als

$$Y_B = y_{\text{inert}} / (y_{\text{inert}} + \sum_{i=1}^M k_i y_i) \quad (71)$$

wobei die k_i die Monomerzahlen der Assoziate darstellen.

Durch Auflösen von Gl.(70) nach y_{inert} und Einsetzen in Gl.(71) erhält man

$$(1 - \sum_{i=1}^M y_i) / (1 + \sum_{i=1}^M (k_i - 1) y_i) - Y_B = 0 \quad (72)$$

Gl.(72) tritt an die Stelle von Gl.(36). Nach Vorgabe eines Werts für Y_B läßt sich analog dem in Abb.2 gezeigten Vorgehen das Assoziationsgleichgewicht in der Gasphase bei der Temperatur T bestimmen. Bei Gleichgewichten im Druckbereich unter ca. 100 kPa

kann in der Regel die Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K_p vernachlässigt werden und wahlweise das Assoziationsgleichgewicht nach Gl.n.(32) und (33) bestimmt werden. Wegen des Wegfalls des iterativen Prozesses hat dies eine Verringerung der Rechenzeit um den Faktor zwei bis drei zur Folge.

Die Gleichgewichtszusammensetzung in der Flüssigkeit wird über die K-Faktoren K_i^F nach Gl.(8) durch das iterative Verfahren der Abb.3 erhalten, das auch den Gleichgewichtsdruck liefert.

Neben der Temperatur T muß für die beschriebene Gleichgewichtsrechnung also auch die analytische Zusammensetzung der Gasphase und der Wechselwirkungsparameter THETA vorgegeben werden. In Abwandlung dieses Vorgehens kann an Stelle des Drucks p auch die Gleichgewichtstemperatur T oder der analytische Molenbruch Y_B oder der Wechselwirkungsparameter THETA als Iterationsvariable gewählt werden. Im folgenden wird von Taupunktsrechnung auch dann gesprochen, wenn THETA oder Y_B die Iterationsvariablen sind. Es kann also z.B. an experimentelle Daten p , T , Y_B eines Gleichgewichtspunkts der Taulinie der Wechselwirkungsparameter THETA angepaßt werden. Eine Anpassung von THETA an p , T , X_B in der Flüssigkeit ist mit Hilfe eines übergeordneten Newtonverfahrens mit der Zielfunktion ($X_{B,ber.} - X_{B,exp.}$) möglich. Dabei wird für die vom Newtonverfahren ausgewählten Werte von THETA jeweils eine Taupunktsrechnung mit Y_B als Variabler durchgeführt, die den berechneten Wert von X_B für die Zielfunktion liefert.

Die Berechnung der Gleichgewichtslinien in einem Druck-Konzentrationsdiagramm zu vorgegebenen Werten von T und THETA kann z.B. dadurch erfolgen, daß zu äquidistant vorgegebenen Werten für Y_B Taupunktsrechnungen mit der Variablen p durchgeführt werden. Realisiert ist dieses Verfahren im Programm EQUUS, das im folgenden beschrieben wird. Die Rechenzeit auf einer Rechenanlage CYBER 173 beträgt ca. drei bis vier Sekunden für 25 Gleichgewichtspunkte einer Isothermen oder Isobaren, wenn die Druckabhängigkeit von K_p in der Gasphase vernachlässigt wird. Die graphische Darstellung der Ergebnisse wird mit einem erweiterten Programm von Rupp[55] durchgeführt.

Kurzbeschreibung von Hauptprogramm EQUUS und seinen Unterprogrammen:

Hauptprogramm EQUUS:

Veranlaßt das Einlesen von Daten durch Aufruf von Subroutine INPU. Durch Aufruf von Subroutine FIT erfolgt die Anpassung des Wechselwirkungsparameters THETA an die experimentellen Daten eines Gleichgewichtspunkts (THETA kann auch eingelesen werden).

Berechnung einzelner Punkte der Gleichgewichtslinien auf der Basis von THETA durch Aufruf von Subroutine PHASEQ.

Subroutine INPU (Aufruf durch EQUUS):

Einlesen von

- Zustandsgleichungsparametern a_{c_i} , b_i , u_i jeder Komponente des Gemischs.
- Werten ΔH_i^+ und ΔS_i^+ für jedes Assoziat, ΔS_i^+ in diesem Fall bezogen auf den Referenzdruck 0,1 kPa.
- Werten für p , T , THETA und Y_B , von denen einer die Rolle eines Startwerts übernimmt.
- Startwerten für die wahren Molenbrüche in der Gasphase; hierfür können grobe Schätzwerte verwendet werden.
- Schrittweiten für die numerische Berechnung der Ableitung der Zielfunktionen in den Newtonroutinen ($\sim 1\%$ des Variablenwerts)
- Konvergenzkriterien ϵ_i ($0,0001 < \epsilon_i < 0,001$)
- Dämpfungsfaktor D ($0 < D < 0,75$)
- Daten eines experimentellen Gleichgewichtspunkts für die Bestimmung von THETA

Erzeugung von Startwerten für die Molenbrüche in der Flüssigkeit durch Aufruf von Subroutine VAPP.

Subroutine FIT (Aufruf durch EQUUS):

Anpassung von THETA an einen experimentellen Gleichgewichtspunkt der Taulinie bzw. der Siedelinie durch Aufruf von Subroutine NEWTON bzw. NEWT01.

Subroutine NEWT01 (Aufruf durch FIT):

Newtonverfahren zur Anpassung von THETA an einen experimentellen Punkt der Siedelinie. Die Zielfunktion ($X_{B,ber.} - X_{B,exp.}$) wird durch Aufruf von Function THETX erhalten.

Function THETX (Aufruf durch NEWT01):

Zu vorgegebenen Werten von THETA, $p_{exp.}$ und $T_{exp.}$ wird durch Aufruf von Subroutine NEWTON eine Taupunktsrechnung mit Y_B als Iterationsvariabler durchgeführt. Anschließend wird die Abweichung des berechneten analytischen Molenbruchs $X_{B,ber.}$ vom experimentellen Wert $X_{B,exp.}$ bestimmt.

Subroutine PHASEQ (Aufruf durch EQU5):

Ruft die Subroutine NEWTON zur Durchführung von Taupunktsrechnungen auf und legt fest, welche der Größen p , T und Y_B als Iterationsvariable auftreten soll.

Subroutine NEWTON (Aufruf durch FIT, THETX oder PHASEQ):

Führt das Newtonverfahren für die Taupunktsrechnung durch. Die Zielfunktion ($-1 + \Sigma x_i$) wird durch Aufruf von Function SUMX erhalten.

Function SUMX (Aufruf durch NEWTON):

Durch Aufruf von Subroutine YCOMP wird zunächst das Assoziationsgleichgewicht in der Gasphase bestimmt. Anschließend werden die K-Faktoren K_1^F durch Aufruf von Subroutine KFAKS berechnet. Die Molenbrüche x_i werden nach $x_i = y_i / K_1^F$ erhalten, woraus die Zielfunktion ($-1 + \Sigma x_i$) folgt.

Subroutine YCOMP (Aufruf durch SUMX):

Berechnet das Assoziationsgleichgewicht in der Gasphase. Die Volumina und Integralausdrücke, die für die iterative Berechnung

der Größen K_i nach Gl.(30) erforderlich sind, werden durch Aufruf der Subroutinen VVD und IVDPS erhalten. Die Molenbrüche y_i werden daraus über den Aufruf von Subroutine NEWTO2 bestimmt. Wahlweise kann das Assoziationsgleichgewicht auch direkt aus den Gleichgewichtskonstanten nach Gl.(32) erhalten werden (ideales Gasverhalten).

Subroutine IVDPS (Aufruf durch YCOMP):

Berechnet den Integralausdruck in Gl.(30) für die Größen K_i .

Subroutine NEWTO2 (Aufruf durch YCOMP):

Führt das Newtonverfahren zur Bestimmung der Molenbrüche y_i aus. Ein günstiger Startwert für die Variable y_1 wird durch Aufruf von Subroutine MIN2 erhalten. Die Zielfunktion nach Gl.(72) wird durch die Function SZ berechnet.

Subroutine MIN2 (Aufruf durch NEWTO2):

Sucht nach einer einfachen Schrittmethode einen günstigen Startwert für y_1 und ruft dazu die Function SZ auf.

Function SZ (Aufruf durch NEWTO2 oder MIN2):

Berechnet die linke Seite von Gl.(72) als Funktion des Molenbruchs y_1 . Dabei werden die y_i nach Gl.(34) durch y_1 und die Größen K_i ausgedrückt.

Subroutine KFAKS (Aufruf durch SUMX):

Berechnet die K-Faktoren K_1^F nach Gl.(A4) im Anhang. Die erforderlichen Volumina werden durch Aufruf von Subroutine VVD erhalten.

Subroutine ATEMP (Aufruf durch EQU5):

Berechnet die Werte der temperaturabhängigen Zustandsgleichungsparameter a_{ij} nach Gl.(47).

Subroutine VVD (Aufruf durch YCOMP oder KFAKS):

Berechnet Gas- oder Flüssigkeitsvolumen des Gemischs bei p und T aus Gl.(37).

Subroutine VAPP (Aufruf durch INPU):

Führt eine Abschätzung des Dampfdrucks der beteiligten Komponenten auf der Basis ihrer Zustandsgleichungsparameter durch, um Startwerte für die Molenbrüche in der Flüssigkeit zu erhalten. Es wird das Verfahren von Riedel/Miller/Plank [66] verwendet.

6.2 Berechnung des Wechselwirkungsparameter THETA

In Kap. 6.1 wurde bereits gezeigt, wie der Wechselwirkungsparameter THETA an einen experimentellen Gleichgewichtspunkt der Siede- oder Taulinie angepaßt werden kann. Eine Anpassung von THETA an Daten der Siedelinie ist vorzuziehen, da solche Daten zuverlässiger sind und außerdem häufig keine Punkte der Taulinie bestimmt wurden. Mit der in 6.1 beschriebenen Taupunktsrechnung ist die Bestimmung von THETA zu einem Punkt der Siedelinie aber relativ aufwendig. Von Moorwood [61] wurde deshalb ein modifiziertes Verfahren entwickelt, das speziell die Anpassung von THETA durchführt und dabei Siedepunktsrechnungen verwendet. THETA wird so bestimmt, daß eine Darstellung aller experimentellen Punkte der Siedelinie mit minimaler Abweichung vom berechneten Verlauf möglich ist. Dazu wird in einem Näherungsverfahren der Abstand jedes Datenpunkts von derjenigen Siedelinie berechnet, die sich bei der Wahl eines bestimmten Werts für THETA ergibt. Um ein Maß zu bekommen, das z.B. den von Abb.7 vermittelten optischen Eindruck der Übereinstimmung einer berechneten Siedelinie und der experimentellen Datenpunkte wiedergibt, wurde als Einheit dieser Abstände die Abmessung einer Abbildung des Systems mit quadratischem Format gewählt. Auf der Abszisse wird hierzu der analytische Molenbruch x_B von Null bis Eins, auf der Ordinate der für eine Darstellung des Systems erforderliche Druck- bzw. Temperaturbereich aufgetragen.

Es werden die Werte von THETA sowohl für den experimentellen Datenpunkt mit $X_{\text{exp.}}$, $p_{\text{exp.}}$ und $T_{\text{exp.}}$ als auch für benachbarte Punkte mit $X_{\text{exp.}} + dX$ und $p_{\text{exp.}} + dp$ bzw. $T_{\text{exp.}} + dT$ bestimmt. Daraus ergeben sich die Ableitungen des Molenbruchs und von Druck bzw. Temperatur nach der Größe THETA an einem bestimmten Datenpunkt. Diese Ableitungen werden dazu verwendet, die Abweichungen ΔX im Molenbruch und Δp im Druck bzw. ΔT in der Temperatur zu berechnen, die sich zwischen diesem Datenpunkt und der mit einem bestimmten Wert von THETA berechneten Siedelinie ergeben. Der Abstand s_i des Datenpunkts i von der berechneten Siedelinie wird dann nach Abb.4 mit Hilfe des Höhensatzes für rechtwinklige Dreiecke aus den Größen ΔX und Δp bzw. ΔT näherungsweise berechnet.

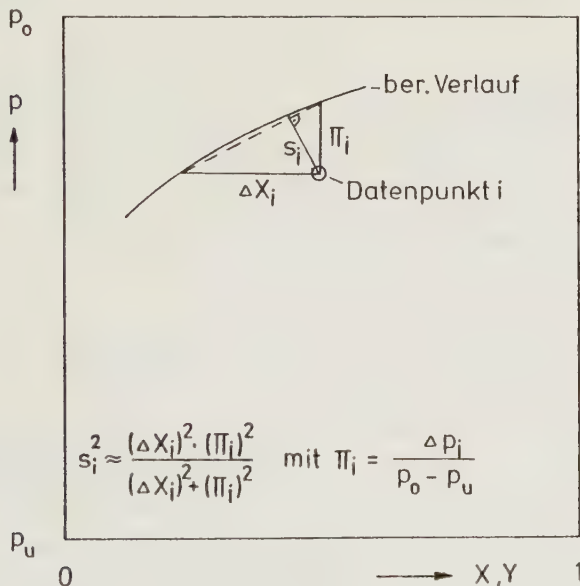


Abb.4: Zur Ermittlung des Abstands eines Datenpunkts i von der berechneten Gleichgewichtslinie.

Auf Grund der Abstände s_i kann die Standardabweichung SAF nach Gl.(73) aller N_D Datenpunkte von der berechneten Siedelinie be-

stimmt werden.

$$SAF = \sqrt{\left(\sum_{i=1}^{N_D} s_i^2 \right) / (N_D - 1)} \quad (73)$$

Aus den in Abhängigkeit vom Wert THETA berechenbaren Abweichungen ΔX und Δp bzw. ΔT lassen sich auch die erste und zweite Ableitung der Standardabweichung SAF nach THETA numerisch bestimmen. Auf Grund dieser Ableitungen kann der Wert von THETA so gewählt werden, daß die Standardabweichung SAF minimal wird.

Die Standardabweichung SAD experimenteller Datenpunkte von der berechneten Taulinie kann bei diesem Verfahren in analoger Weise erhalten werden, wenn diese Punkte bei den gleichen Druck- bzw. Temperaturwerten vorliegen wie die Datenpunkte der Siedelinie.

Die bei der Berechnung der Größen SAF und SAD anfallenden Abweichungen ΔX , ΔY und Δp bzw. ΔT gestatten es auch, näherungsweise das Maß für die Abweichungen zwischen experimentellen und berechneten Daten zu bestimmen, das in der Datensammlung von Gmehling et al. [69] Verwendung findet und in Kap. 8.2 erläutert wird. Eine Realisierung des Verfahrens erfolgte im Programm THET, das in [61] näher beschrieben wird.

6.3 Berechnung von Verdampfungs-gleichgewichten über die Minimierung der freien Enthalpie

Die bisher beschriebenen Verfahren gehen bei der Phasengleichgewichtsberechnung von Gl.(2) aus. Daneben wurde auch der Weg einer Minimierung der freien Enthalpie des Gesamtsystems nach Gl.(1) unter Verwendung einer Zustandsgleichung untersucht. Einem Vorschlag von George et al. [67] folgend, wurde das Problem des gekoppelten physikalischen und chemischen Gleichgewichts in eine Form gebracht, die Nebenbedingungen für die Variablen vermeidet. Damit konnte für die freie Enthalpie ein Minimierungsprogramm von Powell [68] für eine Funktion mehrerer Variabler mit uneingeschränktem Wertebereich zur Anwendung kommen.

Mit diesem Verfahren, das im Programm PHYSICHEM realisiert wurde, können Mehrkomponentengleichgewichte in Systemen mit bis zu vier Phasen berechnet werden. Neben Siede- und Taupunktsrechnungen erlaubt das Programm auch Flashrechnungen. Vergleichsrechnungen zeigten, daß das Programm PHYSICHEM für die Berechnung eines Druck-Konzentrationsdiagramms etwa die achtfache Rechenzeit benötigt wie das Taupunktsprogramm EQUUS. Zudem machte es die Verwendung von PHYSICHEM erforderlich, die Startwerte im Zweiphasengebiet zu wählen, was gelegentlich seine Verwendung erschwerte. Aus diesen Gründen wurde das Programm PHYSICHEM im weiteren Verlauf dieser Arbeit nicht mehr verwendet.

7. Die Bestimmung des geeignetsten Modells für eine assoziierende Substanz

Im Kap. 6 wurde bei der Beschreibung der Programme EQUUS und THET nur auf die Bestimmung des Wechselwirkungsparameters $\Theta_{\text{inert},1}$ zwischen dem inerten Stoff und dem Monomeren eingegangen. Gemäß Gl.(47) ist aber auch zwischen jedem Assoziat i ($i > 1$) eines Modells und der inerten Substanz ein Wert $\Theta_{\text{inert},i}$ zu ermitteln. Unter dem Gesichtspunkt einer verfahrenstechnischen Anwendbarkeit erscheint es zu aufwendig, alle diese Größen als unabhängige, frei anzupassende Parameter zu handhaben. Es mußte daher versucht werden, die verschiedenen Wechselwirkungsparameter aneinander zu koppeln.

7.1 Die Darstellung binärer Gleichgewichte durch Modelle mit verschiedenem Assoziationsgrad

Um in einem binären System nicht mehr als einen Wechselwirkungsparameter einzuführen, ist es naheliegend, für alle $i > 1$ $\Theta_{\text{inert},i} = \Theta_{\text{inert},1} = \Theta_{\text{inert}}$ zu setzen. Bei den folgenden Untersuchungen wurde von dieser Festlegung Gebrauch gemacht und der jeweils optimale Θ_{inert} -Wert, wie in Kap. 6.2 beschrieben, durch Anpassung an die experimentellen Datenpunkte der Siedelinie bestimmt. Anschließend wurde der gesamte Gleichgewichtsverlauf auf der Basis des erhaltenen Θ_{inert} -Werts mit dem Programm EQUUS berechnet und gezeichnet.

Der Einfluß des Assoziationsgrads ist am Beispiel der Systeme Äthanol-Isooktan und 1-Pentanol-Hexan dargestellt. Die Abb.5 und 8 zeigen die Beschreibung der Verdampfungsgleichgewichte ohne Berücksichtigung von Assoziation. Aus Abb.5 ersieht man, daß die Rechnung teilweise keine Konvergenz liefert und das Ergebnis völlig unbefriedigend ist. Abb.6 zeigt die Verbesserung, die sich mit einem (1-2-3)-Modell (Assoziationsgrad $Z_{\text{ass}} = 2,6$ bei $T_r = 0,6$) für Äthanol erreichen läßt. Im folgenden bezieht sich Z_{ass} , falls nicht gesondert vermerkt, immer auf die reduzierte Temperatur $T_r = 0,6$. Beim Gleichgewichtsverlauf der Abb.7 wird Äthanol durch ein (1-2-4-8-12)-Modell mit $Z_{\text{ass}} = 7,2$ beschrieben. Man erkennt, daß sich mit steigendem Assoziationsgrad der azeotrope Punkt nach rechts in Richtung des experimentellen Werts verschiebt. Die sich anbietende weitere Erhöhung des Assoziationsgrads war nicht durchführbar, da eine befriedigende Reinstoffbeschreibung dann nicht mehr möglich war.

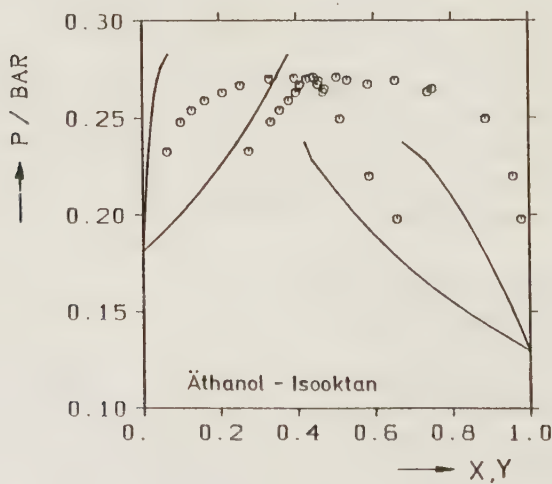


Abb.5: Verdampfungsgleichgewicht im System Äthanol - Isooktan bei $T = 313,2 \text{ K}$, $\circ$ exp. Daten von Ratcliff et al. (Ref. 504 in der Sammlung [69]), — berechneter Verlauf ohne Annahme von Assoziation, wobei $\text{THETA} = 0,005$

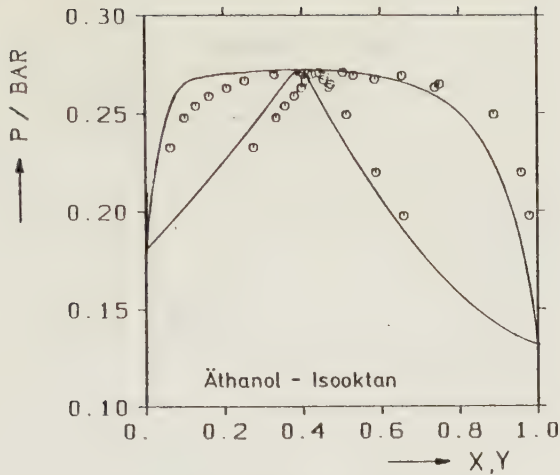


Abb.6: Verdampfungsgleichgewicht im System Äthanol - Isooktan bei $T = 313,2 \text{ K}$, $\circ$ exp. Daten von Ratcliff et al. (Ref. 504 in [69]), — mit (1-2-3)-Modell ($Z_{\text{ass}} = 2,6$) berechneter Verlauf, wobei $\text{THETA} = 0,093$

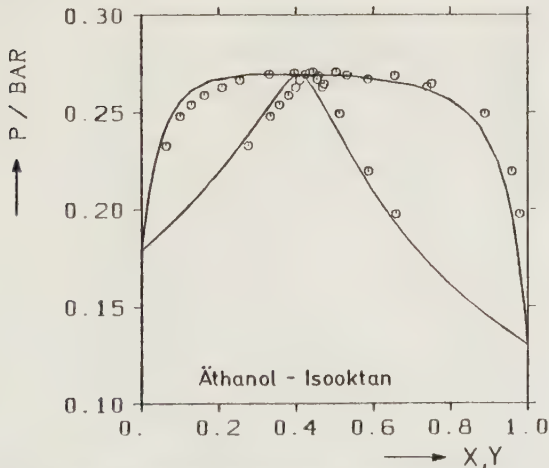


Abb.7: Verdampfungsgleichgewicht im System Äthanol - Isooktan bei $T = 313,2 \text{ K}$, $\circ$ exp. Daten von Ratcliff et al. (Ref. 504 in [69]), — mit (1-2-4-8-12)-Modell ($Z_{\text{ass}} = 7,2$) berechneter Verlauf, wobei $\text{THETA} = 0,026$; als Abweichungen ergeben sich $\text{SAF} = 1,7\%$, $\text{SAD} = 2,1\%$

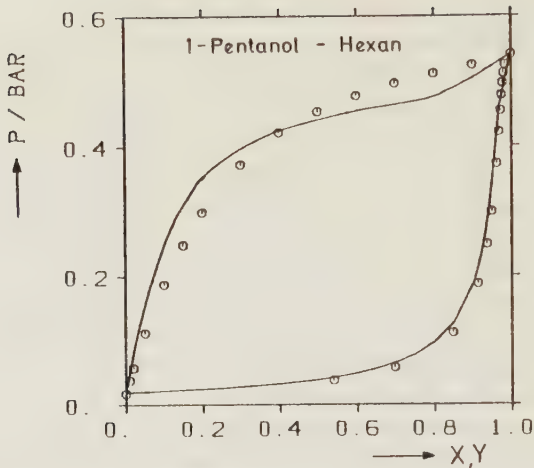


Abb.8: Verdampfungsgleichgewicht im System 1-Pentanol - Hexan bei $T = 323,2 \text{ K}$, $\circ$ exp. Daten von Ratcliff et al. (Ref. 336 in [69]), — berechneter Verlauf ohne Annahme von Assoziation, wobei $\text{THETA} = 0,056$; als Abweichungen ergeben sich $\text{SAF} = 4,9\%$, $\text{SAD} = 0,9\%$

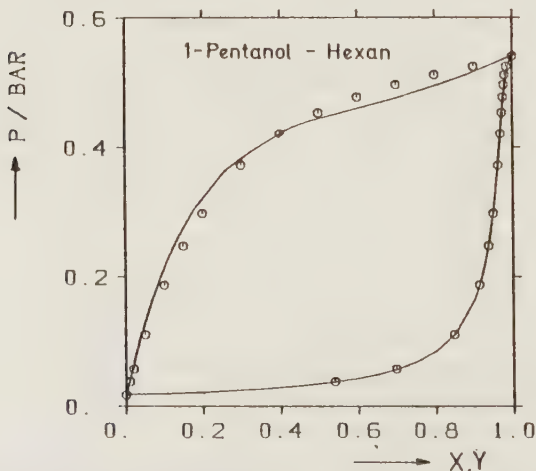


Abb.9: Verdampfungsgleichgewicht im System 1-Pentanol - Hexan bei $T = 323,2 \text{ K}$, $\circ$ exp. Daten von Ratcliff et al. (Ref. 336 in [69]), — mit (1-2)-Modell ($Z_{\text{ass}} = 1,6$) berechneter Verlauf, wobei $\text{THETA} = 0,053$; als Abweichungen ergeben sich $\text{SAF} = 2,2\%$, $\text{SAD} = 0,36\%$

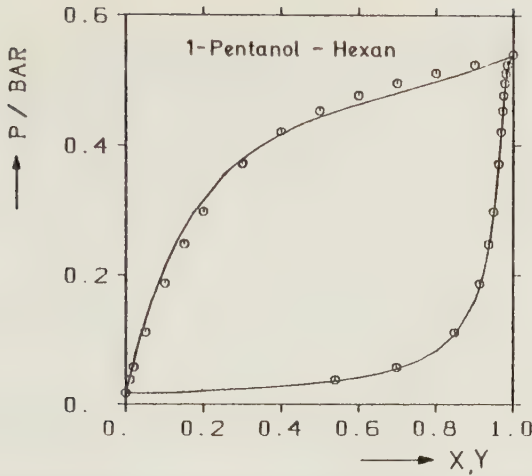


Abb.10: Verdampfungsgleichgewicht im System 1-Pentanol - Hexan bei $T = 323,2 \text{ K}$, $\circ$ exp. Daten von Ratcliff et al. (Ref. 336 in [69]), — mit (1-2-3-4)-Modell ($Z_{\text{ass}} = 2,7$) berechneter Verlauf, wobei $\text{THETA} = 0,024$; als Abweichungen ergeben sich $\text{SAF} = 1,7\%$, $\text{SAD} = 0,35\%$

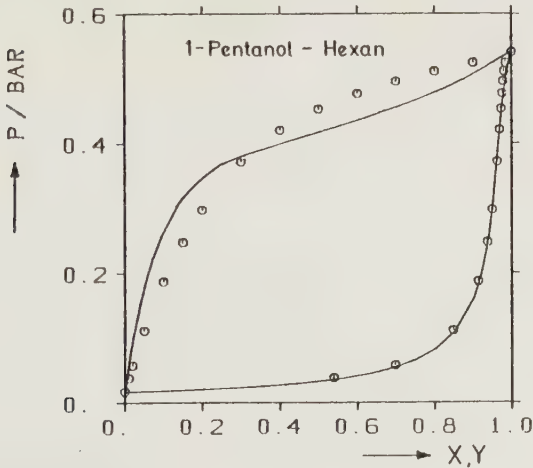


Abb.11: Verdampfungsgleichgewicht im System 1-Pentanol - Hexan bei $T = 323,2 \text{ K}$, $\circ$ exp. Daten von Ratcliff et al. (Ref. 336 in [69]), — mit (1-2-4-8)-Modell ($Z_{\text{ass}} = 3,8$) berechneter Verlauf, wobei $\text{THETA} = 0,013$; als Abweichungen ergeben sich $\text{SAF} = 5,0\%$, $\text{SAD} = 0,72\%$

Die Abb.8 bis 11 zeigen die Verhältnisse beim System 1-Pentanol - Hexan, das kein Azeotrop aufweist. Die beste Darstellung wird von dem (1-2-3-4)-Modell mit $Z_{\text{ass}} = 2,7$ geliefert. Es bleiben jedoch systematische Abweichungen zwischen den berechneten und den experimentellen Werten sichtbar, und Abb.11 läßt erkennen, daß eine weitere Erhöhung des Assoziationsgrads zu einer Verschlechterung der Darstellung führt.

In den Abb. 7 bis 11 sind auch die Größen SAF und SAD nach Kap. 6.2 angegeben. Beispielsweise hat SAF bei Abb.7 den Wert 1,7%. Da die Kantenlänge des Bilds 75 mm beträgt, ergibt sich für den mittleren Abstand der experimentellen Punkte von der berechneten Siedelinie $0,017 \cdot 75 = 1,27$ mm. Ein Anhaltspunkt für die Werte SAF und SAD kann auch durch Bezugnahme auf die Kreise, die die experimentellen Punkte markieren, gegeben werden. So bedeutet $\text{SAF} = 1\%$, daß die berechnete Kurve die Datenkreise im Mittel tangiert. Bei 2% liegt durchschnittlich ein Kreisdurchmesser zwischen Kurve und Kreismittelpunkten. Liegt der Wert unter 1%, so kann allgemein von einer recht guten Beschreibung von Siede- bzw. Taulinie gesprochen werden. Bei 3% und höher ist sie als schlecht anzusehen. Bei so starken Abweichungen macht sich bemerkbar, daß die Größen SAF und SAD nur näherungsweise berechnet werden.

7.2 Einfluß verschiedener Korrelationen der Wechselwirkungsparameter zwischen den Assoziaten und dem inerten Stoff

Die Abb.7 und 10 zeigten, daß sich durch Gleichsetzen aller Wechselwirkungsparameter zwischen inerter Substanz und dem Monomeren bzw. den Assoziaten noch keine völlig befriedigende Darstellung erreichen ließ. Deshalb wurden die folgenden Korrelationen der Parameter $\Theta_{\text{inert},i}$ in Abhängigkeit vom frei anzupassenden Wert für $\Theta_{\text{inert},1} = \text{THETA}$ untersucht:

$$\Theta_{\text{inert},i} = \Theta_{\text{inert},1} / i \quad (74)$$

$$\Theta_{\text{inert},i} = \Theta_{\text{inert},1} / k_i \quad (75)$$

$$\Theta_{\text{inert},i} = \Theta_{\text{inert},1} (1 - (k_i - 1) / 10) \quad (76)$$

$$\Theta_{\text{inert},i} = \Theta_{\text{inert},1} (1 - (k_i - 1) / 7) \quad (77)$$

$$\Theta_{\text{inert},i} = \Theta_{\text{inert},1} - \phi (k_i - 1) \quad (78)$$

wobei i ($i > 1$) das jeweilige Assoziat, bestehend aus k_i Monomeren bezeichnet. Die Größe ϕ (≥ 0) in Gl.(78) muß empirisch bestimmt werden und soll eine für den assoziierenden Stoff charakteristische Größe darstellen. Eine qualitative Begründung für die Gln. (74) bis (78) ergibt sich aus folgender Überlegung:

Zwischen den Monomeren untereinander sind starke Anziehungskräfte wirksam, die zur Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen führen können. Diese starke Wechselwirkung kommt in einem hohen Wert des Parameters a_{ii} der Monomeren zum Ausdruck. Den geringen Anziehungskräften inerter Moleküle j untereinander entspricht bei vergleichbarem Molekulargewicht ein geringerer Wert von a_{jj} . Die Stärke der Wechselwirkung zwischen diesen verschiedenartigen Molekülen wird nach Gl.(47) durch den Wert von a_{ij} beschrieben, wobei der binäre Parameter Θ_{ij} in die Rechnung eingeht. Wegen des großen Werts a_{ii} der Monomeren würden für den Wert $\Theta_{ij} = 0$ relativ hohe Werte für a_{ij} und somit starke Anziehungskräfte zwischen inerten Molekülen und Monomeren resultieren, was den tatsächlichen Kräften nicht entspricht. Um einen geringeren Wert für a_{ij} zu erhalten, muß der Wert von Θ_{ij} positiv gewählt werden.

Größere Assoziats, bei denen die für H-Brücken in Frage kommenden funktionellen Gruppen möglicherweise weitgehend abgesättigt sind, zeigen dagegen ein Verhalten, das dem eines inerten Moleküls vergleichbar ist. Entsprechend sollte der Wechselwirkungsparameter zwischen größeren Assoziats und inerten Molekülen näher bei Null liegen. Die Gln.(74) bis (78) beschreiben diese Tendenz in unterschiedlicher Weise. Auf Grund von Vergleichsrechnungen wurde in dieser Arbeit der Gl.(78) mit der noch zu bestimmenden Größe ϕ der Vorzug gegeben.

Abb.12 zeigt, daß sich damit eine verbesserte Darstellung des bereits in 7.1 vorgestellten Systems 1-Pentanol - Hexan erreichen läßt, wobei der Rechnung das (1-2-3-4)-Modell mit dem Wert 0,032

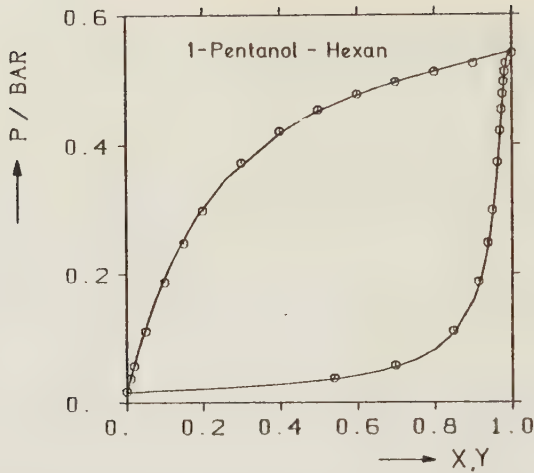


Abb.12: Verdampfungsgleichgewicht im System 1-Pentanol - Hexan bei $T = 323,2 \text{ K}$, $\circ$ exp. Daten von Ratcliff et al. (Ref. 336 in [69]), — mit (1-2-3-4)-Modell ($Z_{\text{ass}} = 2,7$) und $\phi = 0,032$ berechneter Verlauf, wobei $\text{THETA} = 0,090$; als Abweichungen ergeben sich $\text{SAF} = 0,36\%$, $\text{SAD} = 0,33\%$

Modell	ϕ	THETA	SAF/%	SAD/%
(1-2)	0	0,053	2,2	0,36
"	0,025	0,073	1,9	0,26
"	0,050	0,093	1,6	0,21
"	0,075	0,116	1,5	0,18
"	0,100	0,138	1,5	0,17
(1-2-3-4)	0,032	0,090	0,36	0,33
(1-2-4-8)	0	0,013	5,0	0,72
"	0,0065	0,030	2,4	0,60
"	0,0130	0,056	0,80	0,45
"	0,0195	0,090	0,67	0,47

Tabelle 3: Optimaler THETA-Wert und mittlere Abweichungen SAF und SAD im System 1-Pentanol - Hexan bei $323,2 \text{ K}$ für verschiedene Modelle und ϕ -Werte von 1-Pentanol

für ϕ zugrundegelegt wurde. Bei Verwendung der Modelle (1-2) und (1-2-4-8) kann dagegen mit keinem Wert von ϕ eine vergleichbar gute Wiedergabe der experimentellen Daten erreicht werden. Die entsprechenden Werte für SAF und SAD sind aus Tabelle 3 ersichtlich. Aus dieser Tabelle geht auch hervor, daß der Wert von ϕ kleiner zu wählen ist, wenn ein Modell größere Assoziate enthält.

Der Einfluß der Größe ϕ auf die Darstellung des Systems Äthanol - Isooktan bei Verwendung des (1-2-4-8-12)-Modells zeigt die Tabelle 4. Sie läßt erkennen, daß mit den Werten $\phi = 0,0065$ und $\phi = 0,013$ eine nahezu gleichwertige Darstellung erreicht wird. An den aus Abb.13 ersichtlichen Streuungen der Meßpunkte dürfte es liegen, daß sich Siede- und Taulinie nicht mit dem gleichen ϕ -Wert optimal wiedergeben lassen.

Modell	ϕ	THETA	SAF/%	SAD/%
(1-2-4-8-12)	0	0,026	1,7	2,1
"	0,0065	0,067	0,77	1,1
"	0,0130	0,117	0,96	0,84
"	0,0195	0,177	1,8	1,2

Tabelle 4: Optimaler THETA-Wert und mittlere Abweichungen SAF und SAD im System Äthanol - Isooktan bei 313,2 K für das (1-2-4-8-12)-Modell und verschiedene ϕ -Werte von Äthanol

Bei der Berechnung von Verdampfungsgleichgewichten von Alkoholen mit verschiedenen Kohlenwasserstoffen zeigte sich, daß der Wert von ϕ für alle Systeme eines bestimmten Alkohols mit gesättigten Kohlenwasserstoffen konstant angesetzt werden kann. Die Gleichgewichte dieses Alkohols mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen und Aromaten sind durch einen leicht veränderten Wert von ϕ darstellbar. Möglicherweise ist das darauf zurückzuführen, daß solche Kohlenwasserstoffe Protonenakzeptoreigenschaften besitzen und somit zur Bildung von Assoziaten zwischen dem Kohlenwasserstoff und der selbstassoziiierenden Substanz neigen.

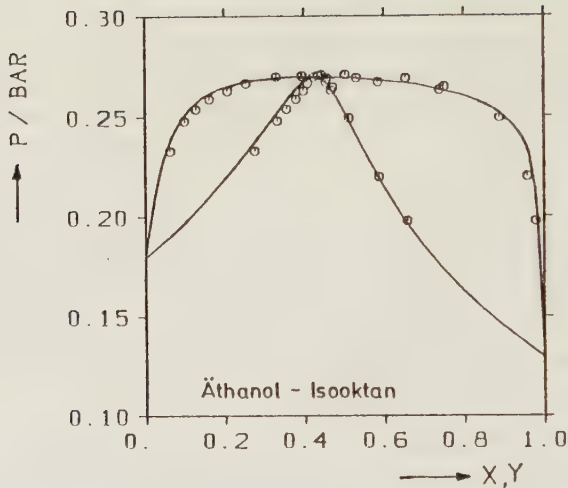


Abb.13: Verdampfungsgleichgewicht im System Äthanol - Isooktan bei $T = 313,2 \text{ K}$, $\odot$ exp. Daten von Ratcliff et al. (Ref. 504 in [69]), — mit (1-2-4-8-12)-Modell ($Z_{\text{ass}} = 7,2$) und $\phi = 0,013$ berechneter Verlauf, wobei $\text{THETA} = 0,117$; als Abweichungen ergeben sich $\text{SAF} = 0,96\%$, $\text{SAD} = 0,84\%$

7.3 Resultierende Verfahrensweise zur Bestimmung des geeignetsten Assoziationsmodells

Auf Grund der vorangegangenen Überlegungen wurde bei der Bestimmung des optimalen Modells für einen assoziierenden Stoff in folgenden Schritten vorgegangen:

- a) Bereitstellung notwendiger Reinstoffdaten (aus den Datenquellen [31,70,71,72,73,74,75,79,92]) sowie von binären Gleichgewichtsdaten mit Kohlenwasserstoffen (letztere wurden aus der Sammlung von Gmehling et al. [69] entnommen und in einigen Fällen durch eigene Literaturrecherchen ergänzt). Falls möglich, wurden ca. 10 repräsentative Isothermen oder Isobaren für je eine Gruppe gesättigter und ungesättigter Kohlenwasserstoffe bzw. Aromaten ausgewählt.

- ß) Für die assoziierende Substanz wurden einige Modelle mit verschiedenem Assoziationsgrad erzeugt.
- γ) Unter Verwendung jedes dieser Modelle wurden für alle betrachteten Isothermen bzw. Isobaren die optimalen THETA-Werte bestimmt, wobei in jedem Fall noch mehrere Werte von ϕ zugelassen wurden.
- δ) Sichtung der erzielten Ergebnisse und Auswahl des Modells sowie der beiden ϕ -Werte, die die beste Gesamtdarstellung der Systeme lieferten. Ein weiterer Gesichtspunkt bei der Auswahl der ϕ -Werte war es, eine möglichst geringe Temperaturabhängigkeit der THETA-Werte zu erreichen.

Manchmal erwies es sich als notwendig, weitere Modelle mit anderen Assoziationsgraden nach dem gleichen Schema zu prüfen.

Es wurde auch in Erwägung gezogen, die Bestimmung des optimalen Assoziationsmodells nicht in den obengenannten Schritten, die teilweise manuelles Eingreifen in die Rechnung erforderten, durchzuführen, sondern die Ermittlung des Assoziationsmodells vollständig einem umfassenden Computerprogramm zu überlassen. Im Hinblick auf die in Kap. 5.5 erwähnten Schwierigkeiten bei der Wahl von Startwerten, die zu einer physikalisch sinnvollen Lösung führen, wurde von dieser Möglichkeit abgesehen.

Die folgenden Beispiele vermitteln einen Eindruck davon, mit welcher Genauigkeit sich der erforderliche Assoziationsgrad aus der Darstellung binärer Verdampfungsgleichgewichte bestimmen läßt. In Tabelle 5 ist eine Auswahl der Systeme von 1-Propanol mit gesättigten Kohlenwasserstoffen aufgeführt. Neben den Systemdrücken bzw. -temperaturen sind auch die Temperatur- bzw. Druckbereiche aufgeführt, auf die sich die Standardabweichungen SAF und SAD beziehen. Bezüglich der Quellenangaben sei auf die vollständige Tabelle in Kap. 8.2 verwiesen. Für die Modelle (1-2-4-6), (1-2-4-8) und (1-2-4-8-12) mit $Z_{\text{ass}} = 4,0, 5,5$ bzw. $6,7$ sind für jeweils zwei günstige ϕ -Werte die Größen SAF und SAD angegeben. In den Fällen, in denen mehr als ein Gleichgewicht pro System aufgeführt ist,

Kohlenwasserstoff	System T/P	Bereich in kPa oder K	(1-2-4-6), $Z_{\text{ass}}=4,0$				(1-2-4-8), $Z_{\text{ass}}=5,5$				(1-2-4-8-12), $Z_{\text{ass}}=6,7$			
			$\phi = 0,018$	$\frac{\text{SAD}}{\phi}$	$\frac{\text{SAF}}{\phi}$	$\frac{\text{SAD}}{\phi}$	$\phi = 0,022$	$\frac{\text{SAD}}{\phi}$	$\frac{\text{SAF}}{\phi}$	$\frac{\text{SAD}}{\phi}$	$\phi = 0,012$	$\frac{\text{SAD}}{\phi}$	$\frac{\text{SAF}}{\phi}$	$\frac{\text{SAD}}{\phi}$
Cyclohexan	328,2 K	10-60	1,0	1,2	0,8	1,1	1,0	1,1	1,0	1,1	1,2	1,1	1,5	1,3
	338,2 K	20-80	1,0	1,3	0,8	1,2	1,1	0,9	0,8	0,7	1,2	1,0	1,6	1,3
	101,3 kPa	340-380	0,9	1,4	0,8	1,4	1,0	1,3	1,0	1,2	1,4	1,5	1,6	1,8
Hexan	318,2 K	0-60	0,9	0,2	1,1	0,2	0,9	0,2	1,2	0,3	1,5	0,2	1,1	0,2
	101,3 kPa	330-370	2,8	2,8	3,3	3,0	2,3	2,5	2,9	2,5	3,0	2,7	2,7	2,6
Methylcyclohexan	101,3 kPa	355-380	1,2	1,7	1,1	1,7	1,1	1,7	1,1	1,6	1,1	2,0	1,3	2,1
	298,2 K	2-10	4,6	-	6,7	-	2,4	-	2,6	-	3,3	-	2,9	-
	101,3 kPa	355-375	5,0	2,5	9,6	3,9	5,8	2,7	8,9	3,8	7,9	3,5	4,3	2,1
Dekan	368,2 K	0-100	1,0	0,6	1,2	0,5	1,2	0,6	1,5	0,6	1,7	0,5	1,2	1,6

Tabelle 5: Beschreibung ausgewählter binärer Systeme von 1-Propanol mit gesättigten Kohlenwasserstoffen bei Verwendung verschiedener Assoziationsmodelle und verschiedener Werte für ϕ in Gl.(78).

beziehen sich SAF und SAD auf einen temperaturunabhängigen Mittelwert von THETA. Die jeweils besten Ergebnisse sind in der Tabelle 5 durch Einrahmung besonders gekennzeichnet. Es zeigt sich, daß keines der Modelle alle Gleichgewichte optimal beschreiben kann. In diesem Fall wird das Modell ausgewählt, das die größte Zahl von eingerahmten Daten enthält. In der gleichen Weise wurden die ungesättigten Kohlenwasserstoffe und Aromaten behandelt. Für 1-Propanol resultiert so ein (1-2-4-8)-Modell mit den beiden ϕ -Werten 0,014 für Paraffine und 0,012 für Aromaten und ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Tabelle 5 zeigt, daß die Ergebnisse keine sehr deutliche Bevorzugung eines Modells gegenüber den anderen zulassen. Häufig ist dies auf experimentelle Unsicherheiten bei den Gleichgewichtsdaten zurückzuführen. Lassen sich die Daten dagegen sehr genau beschreiben, so können mit der vorgestellten Methode auch feinere Unterschiede im Assoziationsgrad festgestellt werden. Tabelle 6 zeigt als Beispiel hierzu, mit welcher Genauigkeit sich die verfügbaren Gleichgewichtsdaten von 1-Oktanol und 3-Oktanol durch verschiedene Modelle und verschiedene ϕ -Werte darstellen lassen. Aus dieser Darstellung wird deutlich, daß dem 3-Oktanol ein geringerer Assoziationsgrad zuzuweisen ist als dem 1-Oktanol.

8. Ergebnisse

Von den zahlreichen Alkoholen wurden diejenigen behandelt, für die experimentelle Daten von mindestens einem binären Verdampfungsgleichgewicht mit einem Kohlenwasserstoff verfügbar waren. Nur in den Fällen von α -Phenyläthanol, 2-Chloräthanol und dem Tetrahydrofurfurylalkohol wurde auf eine Modellierung verzichtet, weil für diese Systeme der Konsistenztest von Gmehling et al. [69] negativ ausgefallen ist. Ebenso war Methanol von der Untersuchung ausgeschlossen, weil es an anderer Stelle behandelt wird [61]. Die erforderlichen kritischen Daten und azentrischen Faktoren der beteiligten Kohlenwasserstoffe wurden den Quellen [78,96,97,98] entnommen oder, wie in Anhang 2 erläutert, aus Reinstoffdaten des betreffenden Stoffs berechnet.

System	System temp. $\frac{T}{K}$	Bereich in kPa	(1-2), $Z_{ass}=1,6$ $\phi=0,030$ $\phi=0,040$ $\phi=0,060$ $\frac{SAF}{\%}$ $\frac{SAF}{\%}$ $\frac{SAF}{\%}$			(1-2-3), $Z_{ass}=2,3$ $\phi=0,030$ $\phi=0,040$ $\phi=0,050$ $\frac{SAF}{\%}$ $\frac{SAF}{\%}$ $\frac{SAF}{\%}$			(1-2-3-4), $Z_{ass}=2,6$ $\phi=0,020$ $\phi=0,030$ $\phi=0,040$ $\frac{SAF}{\%}$ $\frac{SAF}{\%}$ $\frac{SAF}{\%}$		
1-Oktanol-	293,2	0-5	1,94	1,87	1,80	1,04	0,95	0,92	1,09	1,05	1,05
Heptan	313,2	0-15	1,51	1,43	1,34	0,75	0,62	0,57	0,71	0,66	0,66
			(1-2), $Z_{ass}=1,4$ $\phi=0,030$ $\phi=0,040$ $\phi=0,060$ $\frac{SAF}{\%}$ $\frac{SAF}{\%}$ $\frac{SAF}{\%}$			(1-2-3), $Z_{ass}=2,0$ $\phi=0,020$ $\phi=0,030$ $\phi=0,040$ $\frac{SAF}{\%}$ $\frac{SAF}{\%}$ $\frac{SAF}{\%}$					
3-Oktanol-	293,2	0-5	0,89	0,83	0,78	0,84	0,79	0,83			
Heptan	313,2	0-15	0,66	0,59	0,55	0,62	0,64	0,72			

Tabelle 6: Darstellung der binären Gleichgewichte von 1-Oktanol und 3-Oktanol mit Heptan bei Verwennung verschiedener Assoziationsmodelle und verschiedener Werte für ϕ in Gl.(73).

8.1 Die Darstellung der reinen assoziierenden Stoffe

Bildungsenthalpien und -entropien der Assoziate

Die Tabelle 7 enthält neben den Komponenten des gewählten Assoziationsmodells die durch Anpassung gewonnenen Bildungsenthalpien und -entropien der entsprechenden Assoziate. Sie beziehen sich auf das Assoziationsgleichgewicht in der idealen Gasphase. In erster Näherung läßt sich unter der Annahme, daß bei einer Monomierzahl k eines Assoziats $(k-1)$ Wasserstoffbrücken beteiligt sind (Kettenassoziation), eine Bildungsenthalpie von $\Delta H \sim -30 \text{ kJ/mol}$ für eine H-Brücke ablesen. Bei größeren Assoziaten tritt möglicherweise ein kooperativer Effekt auf, der nach Vinogradov [17] zu einer Zunahme der Bildungsenthalpie pro H-Brücke führt. Ferner zeigt sich, daß in der Reihe der Alkanole die Dimerisierungsenthalpie mit der Kohlenstoffzahl allgemein anwächst.

Der Entropieverlust bei der Bildung einer Wasserstoffbrückenbindung läßt sich häufig mit Werten von -110 bis -120 J/mol/K angeben.

Gegenüber den Assoziationsmodellen, die andere Autoren (Kap. 2.2) für die niederen Alkanole angeben, enthalten die in dieser Arbeit gefundenen Modelle für Äthanol und die beiden Propanole auch höhere Assoziate als Tetramere. Mit spektroskopischen Methoden sind solche Assoziate allerdings kaum nachweisbar. Für die Bildungsenthalpie pro H-Brücke erhält Stokes [33] bei Äthanol in einer Cyclohexanlösung einen Wert von $\Delta H = -23,5 \text{ kJ/mol}$, während in dieser Arbeit ein Wert von $\Delta H = -22,9 \text{ kJ/mol}$ allerdings für die ideale Gasphase gefunden wurde.

Fururip [29] gibt im Vergleich zu unseren Ergebnissen für die Dimere betragsmäßig eine geringere ($\Delta H = -14,6 \text{ kJ/mol}$) und für die Tetramere eine höhere Bildungsenthalpie ($\Delta H = -99,4 \text{ kJ/mol}$) an. Bezüglich der Konzentrationen liefert unsere Rechnung für dampfförmiges Äthanol bei 332 K $0,7 \text{ Mol\%}$ Dimere und $0,003 \text{ Mol\%}$ Tetramere, also geringere Werte als bei Fururip (siehe Kap. 2.2) angegeben werden.

Substanz	Assoziationsmodell	$\frac{-\Delta H^+}{\text{kJ/mol}}$	$\frac{-\Delta S^+}{\text{J/mol/K}}$	Z_{ass} bei $T_r = 0,6$	$\frac{T_c}{\text{K}}$	$\frac{p_c}{\text{bar}}$	Quelle für T_c, p_c
Äthanol	1-2-4-8-12	22,9 81,6 209 321	103 311 770 1192	7,2	513,9	61,43	[70]
1-Propanol	1-2-4-8	28,1 89,1 229	120 324 812	5,4	536,8	51,70	[71]
2-Propanol	1-2-4-8	25,4 86,2 228	109 321 820	6,2	508,3	47,62	[71]
1-Butanol	1-2-3-4	32,4 65,3 103	121 245 360	2,7	563,1	44,23	[71]
2-Butanol	1-2-3-4	30,4 66,1 105	118 249 372	2,8	536,0	41,79	[71]
2-Methyl-1-Propanol	1-2-3-4	32,9 64,0 103	123 239 363	2,8	547,8	43,00	[71]
2-Methyl-2-Propanol	1-2-3-4	35,1 55,6 113	128 218 409	2,9	506,2	39,73	[71]
1-Pentanol	1-2-3-4	36,1 74,5 140	127 235 439	2,7	588,2	39,09	[71]
3-Methyl-1-Butanol	1-2-3-4	36,0 60,7 114	133 221 386	2,6	583,7	36,61	*
1-Hexanol	1-2-3-4	36,7 54,0 110	133 203 369	2,7	611,0	34,85	[71]
4-Methyl-2-Pentanol	1-2-3-4	31,9 57,7 95,8	122 205 342	2,7	563,2	30,31	*
1-Heptanol	1-2-3	28,5 78,2	107 246	2,2	633,0	31,63	[71]
1-Oktanol	1-2-3	33,7 82,0	108 240	2,3	652,5	28,60	[71]
2-Oktanol	1-2-3	33,4 84,5	116 258	2,1	644,5	27,30	*
3-Oktanol	1-2	42,3	137	1,5	629,6	26,16	*
4-Oktanol	1-2-3	27,1 88,3	100 270	1,9	655,4	28,49	*
1-Nonanol	1-2	54,8	152	1,6	667,7	23,38	[71]
5-Äthyl-2-Nonanol	1-2	50,2	140	1,5	718,8	23,42	*
1-Dodekanol	1-2	83,3	218	1,3	710,6	17,65	*

Tabelle 7: Modellkomponenten, Bildungsenthalpien und -entropien der einzelnen Assoziante in der idealen Gasphase, Assoziationsgrad in der Flüssigkeit sowie kritische Daten T_c und p_c der assoziierenden Reinstoffe (*: kritische Daten angepasst).

Substanz	Assoziations- modell	$-\Delta H^+$ kJ/mol	$-\Delta S^+$ J/mol/K	T_{ass} bei $T_{\text{ass}} = 0,6$ K	$\frac{T_c}{K}$	$\frac{p_c}{\text{bar}}$	Quelle für T_c, p_c
2-Methoxyäthanol	1-2-3-4	29,0 51,0 30,3	114 137 295	2,6	601,2	54,44	*
2-Äthoxyäthanol	1-2-3	32,5 56,9	118 192	2,4	593,2	43,30	*
2-Butoxyäthanol	1-2	36,4	116	1,6	631,3	30,89	*
Äthandiol	1-2	41,8	128	1,5	717,2	79,06	*
Diäthylenglykol	1-2-3	23,2 35,4	83,3 249	2,0	759,0	45,13	*
2-Methylpentan-2,4- diol	1	-	-	1,0	592,1	16,57	*
Äthylalkohol	1-2-4-3	27,9 32,0 203	113 303 749	4,4	547,1	55,00	*
Benzylalkohol	1-2	36,3	110	1,5	697,9	41,39	*
Cyclopentanol	1-2-3	40,8 66,1	140 231	2,1	555,3	41,79	*
Phenol	1-2	31,9	109	1,5	694,2	61,3	[73]
o-Kresol	1-2	25,5	100	1,4	697,6	50,1	[74]
m-Kresol	1-2	35,1	113	1,5	705,8	45,6	[75]
p-Kresol	1-2	33,8	110	1,6	704,6	51,5	[76]
Wasser	1-2-4-3-12	21,4 31,7 177 302	37,5 301 693 761	4,1	647,3	22,11	[77]

Tabelle 7 (Fortsetzung)

Mit $\Delta H = -22,9$ kJ/mol liegt unser Wert für die Bildungsenthalpie der Dimeren innerhalb des von Wilhoit et al. [31] angegebenen Bereichs, der Wert der Tetrameren von $\Delta H = -81,6$ kJ/mol liegt dem Betrag nach etwas darunter.

Während die Bildungsenthalpien in inerten Lösungsmitteln wie Cyclohexan, Heptan und Dekan nach 2.2 um etwa 20 - 30 % unter denen in der idealen Gasphase liegen dürften, läßt sich über die entsprechenden Entropien keine Aussage machen. Werte für Äthanol-dampf werden nur von Frurip [29] angegeben. Für die Dimeren liegt sein Wert mit $\Delta S = -65 \pm 20$ J/mol/K betragsmäßig tiefer und für die Tetrameren mit $\Delta S = -331$ J/mol/K höher als unsere Werte.

Bei verdünnten Lösungen von 1-Butanol in n-Heptan erhält Verrall [36] sowohl für die Dimeren als auch für die Tetrameren gegenüber unseren Ergebnissen deutlich geringere Bildungsenthalpien und -entropien. Seine Werte für die Enthalpien liegen im unteren Drittel des Bereichs von 4 bis 60 kJ/mol, der allgemein für eine Wasserstoffbrücke angegeben wird [17].

Auffällig ist die hohe Dimerisierungsenthalpie, die sich aus unseren Rechnungen für 1-Dodekanol ergibt. Es ist nicht auszuschließen, daß sie durch Unsicherheiten in den Dampfdruckdaten bedingt ist, die sich nach Tabelle 12 nur mäßig gut beschreiben lassen. Experimentelle Enthalpiewerte liegen hierzu nicht vor.

Allgemein läßt sich jedoch feststellen, daß die durch Optimierung ermittelten Bildungsenthalpien und -entropien der untersuchten Alkohole und Phenole nicht, soweit Vergleiche möglich sind, im Gegensatz zu den Werten stehen, die durch spektroskopische Methoden gefunden wurden.

Schwieriger gestaltet sich eine Beurteilung der Ergebnisse bei Wasser, für das nur bei Eucken [27] ein mit unserem vergleichbares Modell gefunden wurde. Seine Bildungsenthalpien in flüssigem Wasser betragen $\Delta H = -9,8$ kJ/mol für die Dimeren, $\Delta H = -11,5$ kJ/mol für die Tetrameren und $\Delta H = -13,4$ kJ/mol für die Oktameren. Diese Werte ordnen sich nicht in die Vorstellung ein, daß sich die

Bildungsenthalpie eines Assoziats additiv aus der Bildungsenthalpie einer Wasserstoffbrücke zusammensetzt. Tabelle 8 zeigt die resultierenden Molenbrüche nach Eucken im Vergleich mit den Ergebnissen dieser Arbeit.

T/K	Autor	x_1	x_2	x_4	x_8	x_{12}
273,2	Eucken	0,050	0,350	0,300	0,300	-
	d.A.	0,014	0,022	0,570	0,134	0,260
373,2	Eucken	0,261	0,544	0,183	0,012	-
	d.A.	0,086	0,126	0,598	0,170	0,020

Tabelle 8: Flüssigkeitsmolenbrüche von Monomeren (x_1), Dimeren (x_2), Tetrameren (x_4), Oktameren (x_8) und Dodekameren (x_{12}) in Wasser nach den Modellen von Eucken [27] und dieser Arbeit.

Kritische Daten und Assoziationsgrad der Reinstoffe

In der Tabelle 7 sind zusätzlich die kritischen Daten T_c und p_c sowie der Assoziationsgrad für jeden untersuchten Stoff aufgeführt. Bei den Alkoholen, von denen keine kritischen Daten bekannt sind, wurden diese Größen im Rahmen der Optimierung als Variable behandelt und somit an Dampfdrucke und Dichten angepaßt. Geeignete Startwerte für T_c und p_c ließen sich dadurch erhalten, daß diese Anpassung zunächst ohne Berücksichtigung von Assoziation durchgeführt wurde. Die so gewonnenen kritischen Daten sind bei den betreffenden Alkoholen mit * gekennzeichnet und passen sich gut in die Reihe der Alkohole mit bekannten kritischen Daten ein.

Als Bezugstemperatur für den Assoziationsgrad einer Substanz wurde die reduzierte Temperatur $T_r = 0,6$ gewählt, die sich auf die experimentelle oder durch Anpassung gefundene kritische Temperatur T_c bezieht. In der Reihe der Alkanole ergibt sich ein mit steigen-

der Kohlenstoffzahl fallender Assoziationsgrad, was qualitativ recht gut mit den Siedepunktvergleichen von Buchovski et al.[39] übereinstimmt. Ähnliches Verhalten zeigen die Oxyäthanole. Beim Äthandiol (Glykol) dürften intramolekulare Wasserstoffbrücken eine wesentliche Rolle spielen, so daß die Neigung zu zwischenmolekularer Assoziation verringert ist. Wegen des größeren räumlichen Abstands der beiden OH-Gruppen können sich beim Diäthylenglykol ($\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$) keine intramolekularen H-Brücken bilden. Trotz seines im Vergleich zu Äthandiol höheren Molekulargewichts kommt ihm so ein höherer Assoziationsgrad zu. Das 2-Methylpentan-2,4-diol zeigt keinerlei Tendenz zu intermolekularer Assoziation.

Für die Phenole ergeben sich geringere Assoziationsgrade. Merkwürdige Unterschiede bei der Assoziation der isomeren Kresole sind nicht feststellbar.

Kritische Daten, azentrische Faktoren und Molenbrüche der einzelnen Assoziate

In der Tabelle 9 werden am Beispiel des Äthanol die hypothetischen kritischen Daten T_{c_i} und p_{c_i} und die azentrischen Faktoren ω_i der Monomeren und der einzelnen Assoziate wiedergegeben. Die Werte für T_{c_i} und p_{c_i} ergeben sich aus den Werten für a_{ii} und b_i , die bei der Optimierung erhalten wurden. Als Folge der Beziehungen (54) und (55), die die Werte a_{ii} und b_i korrelieren, werden mit zunehmender Größe der Assoziate steigende kritische Temperaturen und fallende kritische Drucke erhalten. Ähnliches Verhalten zeigen nichtassoziiierende Substanzen, wenn man die kritischen Daten T_c und p_c als Funktion des Molekulargewichts betrachtet. Die kritische Temperatur der Monomeren liegt unter der kritischen Temperatur des Äthanol während die der Assoziate darüber liegen.

Die azentrischen Faktoren ω_i weisen ebenfalls monoton steigende Tendenz auf, was insofern Beachtung verdient, als diese Größen vom Computerprogramm frei variiert wurden.

Komponente	T_{c_i} / K	p_{c_i} / bar	ω_i
Monomer	481,4	54,54	0,2592
Dimer	536,8	33,44	0,3891
Tetramer	798,8	22,23	0,4610
Oktamer	1080,2	14,62	0,5856
Dodekamer	1285,5	11,31	0,6845

Tabelle 9: Hypothetische kritische Daten T_c und p_c und azentrische Faktoren der Komponenten des (1-2-4-8-12)-Modells für Äthanol

Die aus dem (1-2-4-8-12)-Modell für flüssiges und dampfförmiges Äthanol resultierenden Gleichgewichtsmolenbrüche der Assoziate sind in den Tabellen 10 und 11 für verschiedene Temperaturen zusammengestellt. Die Tabellen zeigen, daß den Molenbrüchen der größeren Assoziate in der Gasphase sehr kleine Werte zukommen. Demgegenüber überwiegen diese Assoziate bei tieferen Temperaturen in der Flüssigkeit und führen dort zu einem entsprechend hohen Assoziationsgrad.

Darstellung der Dampfdruckkurven und Volumina

Um die Wiedergabe der Dampfdruckkurve besser beurteilen zu können, werden in Tabelle 12 vier Druckbereiche unterschieden. Besonderer Wert wurde auf eine gute Wiedergabe des Dampfdrucks in den Bereichen 0,05 bis 1,0 bar und 1,0 bis 4,0 bar gelegt, in denen die meisten Phasengleichgewichte vermessen wurden. Die untere Grenze der verwendeten Dampfdruckdaten lag in der Regel bei etwa 0,01 bar. Soweit es die Datenquellen zuließen, wurden die experimentellen Dampfdruckwerte in Intervallen von ca. 10 K gewählt.

Bei den niedermolekularen Vertretern der aliphatischen Alkohole, deren Daten als verlässlich eingestuft werden dürfen, konnten im Bereich von 0,05 bis 4 bar meist Abweichungen von unter einem Prozent erzielt werden. Nur bei Äthanol mußten bei Drucken in der

T/K	Monomer	Dimer	Tetramer	Oktamer	Dodekamer
301,3	0,9965	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$6,4 \cdot 10^{-6}$	$5,6 \cdot 10^{-12}$	$1,1 \cdot 10^{-18}$
350,6	0,9899	0,010	$7,3 \cdot 10^{-5}$	$6,0 \cdot 10^{-10}$	$2,5 \cdot 10^{-15}$
408,5	0,9761	0,0234	$5,1 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-12}$
458,7	0,9583	0,0399	0,0017	$2,2 \cdot 10^{-7}$	$4,8 \cdot 10^{-11}$
513,9	0,8944	0,0899	0,0156	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$6,4 \cdot 10^{-8}$

Tabelle 10: Mit dem (1-2-4-8-12)-Modell für Äthanol bei verschiedenen Temperaturen berechnete Molenbrüche von Monomeren und Assoziaten in der Gasphase; als Druck ist der zugehörige Sättigungsdampfdruck zugrundegelegt.

T/K	Monomer	Dimer	Tetramer	Oktamer	Dodekamer
301,3	0,0854	0,0208	0,1219	0,6176	0,1543
350,6	0,2104	0,0573	0,2376	0,3817	0,1130
408,5	0,4529	0,1224	0,2988	0,1061	0,0198
458,7	0,6687	0,1485	0,1718	0,0104	$6,0 \cdot 10^{-4}$
513,9	0,8944	0,0899	0,0156	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$6,4 \cdot 10^{-8}$

Tabelle 11: Mit dem (1-2-4-8-12)-Modell für Äthanol bei verschiedenen Temperaturen berechnete Molenbrüche von Monomeren und Assoziaten in der Flüssigkeit; als Druck ist der zugehörige Sättigungsdampfdruck zugrundegelegt.

Substanz	maximale Abweichungen in %				Quelle für $p_{\text{exp.}}$
	$p < 0,05$ bar	$0,05 \text{ bar} \leq p < 1,0$ bar	$1,0 \text{ bar} \leq p < 4,0$ bar	$4,0 \text{ bar} \leq p < p_c$	
Äthanol	0,68	0,68	2,64	3,93	[70]
1-Propanol	1,42	-0,58	0,92	1,41	[71]
2-Propanol	2,58	-0,84	0,33	0,98	[71]
1-Butanol	0,11	0,14	-0,91	-1,58	[71]
2-Butanol	-0,29	0,50	-0,89	-2,52	[71]
2-Methyl-1-Propanol	1,29	0,72	-1,48	-1,94	[71]
2-Methyl-2-Propanol	0,01	1,21	-1,94	-2,81	[71]
1-Pentanol	-3,14	-0,49	-0,56	2,56	[71]
3-Methyl-1-Butanol	1,68	1,10	-1,24	-	[31]
1-Hexanol	2,59	-0,42	0,49	2,89	[71]
4-Methyl-2-Pentanol	-0,56	-0,39	-	-	[31]
1-Heptanol	1,93	-0,88	1,95	3,26	[71]
1-Oktaanol	2,07	-0,55	1,91	3,13	[71]
2-Oktaanol	-1,93	-3,36	0,92	-	[31]
3-Oktaanol	10,65	-12,71	6,86	-	[31]
4-Oktaanol	-3,06	-5,29	-	-	[31]
1-Nonanol	0,66	-0,90	-5,22	-	[71]
5-Äthyl-2-Nonanol	-2,29	-5,44	-	-	[69]
1-Dodekanol	-2,54	2,52	-2,07	-2,87	[71]

Tabelle 12: Maximale Abweichungen zwischen experimentellen und berechneten Sättigungsdampfdrucken in verschiedenen Druckbereichen

Substanz	maximale Abweichungen in %					Quelle für p_{exp} .
	$p < 0,05$ bar	$0,05 \text{ bar} \leq p < 1,0 \text{ bar}$	$1,0 \text{ bar} \leq p < 4,0 \text{ bar}$	$4,0 \text{ bar} \leq p < p_c$		
2-Methoxyäthanol	-	-1,00	-	-		[75]
2-Äthoxyäthanol	-	0,77	-	-		[75]
2-Butoxyäthanol	-	-0,41	-	-		[75]
Äthandiol	-0,57	0,50	-0,26	-		[75]
Diäthylenglykol	2,30	-1,11	-0,10	-		[75]
Äthylalkohol	-4,95	3,43	-	-		[75]
Benzylalkohol	-	0,25	-	-		[75]
Cyclopentanol	3,06	3,33	-	-		[69]
Phenol	-	0,83	-	-		[75]
o-Kresol	-	-1,53	-	-		[75]
m-Kresol	-	0,46	-	-		[75]
p-Kresol	-	0,91	-	-		[75]
Wasser	2,06	2,01	1,91	-		[77]
				3,40		

Tabelle 12 (Fortsetzung)

Nähe von 4 bar höhere Abweichungen von bis zu 2,6 % in Kauf genommen werden. Die auffällig hohen Abweichungen bei 3-Oktanol rühren von der Unsicherheit der den Antoineparametern zugrundeliegenden experimentellen Daten her, die bis zu $\pm 15\%$ um die gemittelte Antoinekorrelation streuen. Bei den wenig untersuchten Alkoholen 1-Nonanol, 5-Äthyl-2-Nonanol, Allylalkohol und Cyclopentanol dürften die beobachteten Abweichungen ähnliche Ursachen haben. Für Wasser ergab sich die maximale Abweichung von 2,0% im mittleren Druckbereich bei 0,5 bar. In den übrigen Fällen konnte eine gute Wiedergabe des Dampfdrucks erzielt werden.

In Tabelle 13 sind am Beispiel des Äthanol's experimentelle und berechnete Flüssigkeitsvolumina bei verschiedenen Temperaturen gegenübergestellt. Es zeigte sich, daß die berechneten Werte bei den mittleren Temperaturen bis zu einigen Prozent von den experimentellen Werten abweichen. Tabelle 13 enthält ferner auch die Produkte von Sättigungsdampfdruck und dem Gasvolumen bei der jeweiligen Temperatur. Die Unterschiede zwischen den experimentellen und den berechneten Werten sind in der Regel nicht größer als die Unsicherheiten, mit denen die experimentellen Werte behaftet sind.

Bei den anderen assoziierenden Stoffen wurden vergleichbare Ergebnisse bei der Wiedergabe der Volumina erzielt.

8.2 Die Darstellung binärer Verdampfungsgleichgewichte

Die große Zahl von über 400 berechneten Isobaren oder Isothermen macht es erforderlich, eine gedrängte Darstellung der Ergebnisse zu verwenden, bei der die wichtigsten Ergebnisse für jede Isotherme oder Isobare in einer Zeile zusammengefaßt sind. Zur Veranschaulichung besonderer Fälle wurde eine mit EQUUS berechnete graphische Darstellung des gesamten Gleichgewichtsverlaufs verwendet.

Die Ergebnistabellen enthalten in der ersten Spalte zunächst die gesättigten Kohlenwasserstoffe mit steigender Kohlenstoffzahl und anschließend die Aromaten bzw. ungesättigten Kohlenwasserstoffe.

T/K	$\frac{p_{\text{exp}} \cdot V_{G,\text{exp}}}{\text{bar l/mol}}$	$\frac{p_{\text{ber}} \cdot V_{G,\text{ber}}}{\text{bar l/mol}}$	$\frac{V_{L,\text{exp}}}{\text{l/mol}}$	$\frac{V_{L,\text{ber}}}{\text{l/mol}}$
292,3	24,11	24,24	0,05335	0,05757
320,5	26,10	26,34	0,06015	0,05319
362,8	29,14	29,01	0,06355	0,06014
439,1	29,5	29,61	0,07390	0,07460

Tabelle 13: Vergleich experimenteller und berechneter Sättigungsvolumina des flüssigen Äthanolis sowie der Produkte aus Sättigungsdampfdruck und Gasvolumen. Soweit erforderlich wurden die Daten aus den verwendeten Quellen [70,76,79,92] interpoliert.

Rechts davon wird die jeweilige Systemtemperatur in K bzw. der Systemdruck in kPa aufgeführt (bei mehreren Datensätzen zur gleichen Temperatur bzw. dem gleichen Druck nur einmal).

In den nachfolgenden zwei Kolonnen wird der Druck- bzw. Temperaturbereich angegeben, der den Berechnungen des Abstands zwischen experimentellen Datenpunkten und berechnetem Verlauf nach Kap. 6.2 zugrundeliegt. In Spalte N steht die jeweilige Anzahl der Datenpunkte der Siedelinie, unter M die Anzahl der Punkte, bei denen das Programm THET keine Konvergenz erzielte und die deshalb bei den Ergebnissen unberücksichtigt bleiben. Dann folgen der Wert für THETA, mit dem sich die experimentellen Punkte der Siedelinie optimal wiedergeben lassen, die zugehörige Standardabweichung SAF sowie die sich ergebende Standardabweichung SAD der experimentellen Punkte von der berechneten Taulinie. Die Größen SAF und SAD werden, wie in 6.2 bzw. 7.1 erläutert, in % der Abmessungen einer gedachten graphischen Darstellung des jeweiligen Gleichgewichtsverlaufs angegeben. Die Spalte SAD bleibt leer, wenn keine Daten zur Taulinie vorliegen. Sind zu einem Kohlenwasserstoff Gleichgewichtslinien bei verschiedenen Temperaturen oder Drucken vorhanden, wird in der nächsten Spalte ein temperatur- (und druck-) unabhängiger Wert für THETA angegeben. Er wird aus den vorhandenen Optimalwerten von THETA gemittelt, wobei diese mit der Anzahl N der zugehörigen Datenpunkte und der zweiten Ableitung (SAF)" der Größe SAF nach THETA, die vom Programm THET geliefert wird, gewichtet werden. Die Größe (SAF)" drückt aus, wie stark sich die Wiedergabequalität bei einer Siedelinie mit dem Wert von THETA ändert. Sie wurde neben der Größe N als Wichtungsfaktor gewählt, um zu erreichen, daß sich die Beschreibung der Isothermen oder Isobaren durch den Mittelwert von THETA gegenüber derjenigen durch den Optimalwert möglichst wenig verändert. Es ergibt sich also

$$\text{Mittelwert THETA} = \frac{\sum_i N_i \cdot (\text{SAF})_i'' \cdot (\text{THETA})_i}{\sum_i N_i \cdot (\text{SAF})_i''} \quad (79)$$

(i durchläuft alle Isothermen und Isobaren des Kohlenwasserstoffs).

Die vom Programm THET berechneten ersten und zweiten Ableitungen der Größen SAF und SAD erlauben es, in den folgenden beiden Spalten die Werte von SAF und SAD anzugeben, die sich unter Verwendung des Mittelwerts ergeben. Werte über ca. 3% sind dabei wiederum mehr qualitativ aufzufassen.

Um einen direkten Vergleich mit den Ergebnissen der in der Datensammlung von Gmehling et al. [69] angewandten Korrelationen (nach Margules, van Laar, Wilson, NRTL und UNIQUAC) zu ermöglichen, werden die dort verwendeten mittleren Abweichungen in p/T bzw. Y ebenfalls berechnet. Abb.14 zeigt dazu einen Ausschnitt aus einem Druck-Konzentrationsdiagramm mit einem Paar von experimentellen Gleichgewichtsmolenbrüchen X_j , Y_j beim Druck p_j .

Ausgehend vom berechneten Verlauf bezeichnet Δp_j bei Gmehling die Abweichung in p bei festem $X_{j,\text{exp}}$ und ΔY_j die Abweichung in Y bei festem $p_{j,\text{ber}}$. Die mittleren Abweichungen für alle Datenpaare einer Isothermen oder Isobaren ergeben sich zu:

$$\overline{\Delta P} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N |\Delta p_j| \quad (80)$$

$$\overline{\Delta Y} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N |\Delta Y_j| \quad (81)$$

Entsprechendes gilt für Temperatur-Konzentrationsdiagramme.

Für einen Vergleich der Leistungsfähigkeit wurde die NRTL-Gleichung ausgewählt, die mit drei anpaßbaren binären Parametern arbeitet. Die sich bei Verwendung dieser Gleichung ergebenden mittleren Abweichungen werden in den folgenden Spalten den entsprechenden Werten aus dieser Arbeit (D.A.) gegenübergestellt. Die verwendeten Einheiten lauten kPa, K und Mol %. Schließlich folgt in der vorletzten Spalte die Angabe des Autors und das Erscheinungsjahr der experimentellen Daten. Die Spalte REF enthält die Seitennummer der Sammlung von Gmehling, woraus die Daten entnommen wurden. Die Seitennummer bezieht sich bei Äthanol und 1-Propanol auf Volume I Band 2a, bei den übrigen Alkoholen auf Band 2b. Dort sind die

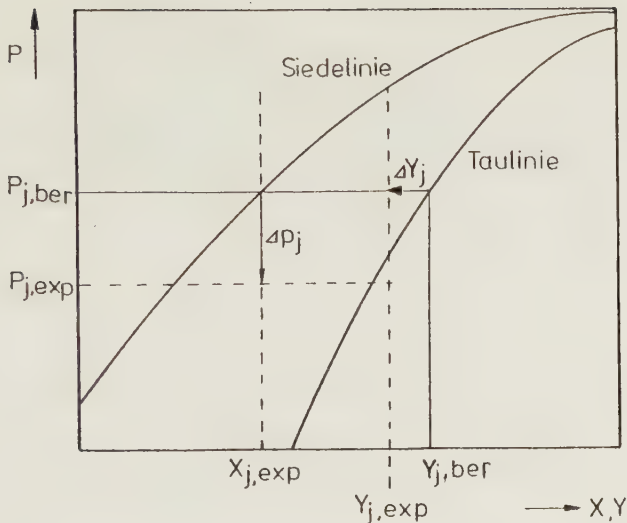


Abb.14: Zur Veranschaulichung der Abweichungen Δp_j und ΔY_j zwischen Datenpunkten und berechnetem Verlauf, wie sie von Gmehling et al. [69] definiert wurden.

ausführlichen Quellenangaben verzeichnet. Ein L vor der betreffenden Zahl bedeutet, daß sich diese auf das Literaturverzeichnis dieser Arbeit bezieht.

Gleichgewichte des Äthanol's (Tabelle 14):

Die Tabelle der Gleichgewichte des Äthanol's, das durch ein (1-2-4-8-12)-Modell beschrieben wird, beginnt mit Propangleichgewichten bei höheren Drucken. Die Daten lassen sich gut beschreiben, allerdings nimmt der Parameter $\Theta = \Theta_{inert,1}$ mit steigender Temperatur deutlich ab. Bei den zahlreichen Gleichgewichten mit Cyclohexan, die nahezu alle recht gut wiedergegeben werden, läßt sich demgegenüber bezüglich Θ keine Temperaturabhängig-

KOHLENWASSERSTOFF	SYSTEM P/T ---(KPA/K)---	P/T BER. NIV MAX	N	M	OPTIMALWERTE THETA SAF %	MITTELWERTE THETA SAF %	ABW.P/T D.A. NRTL (KPA/K)	ABW. Y D.A. NRTL %	AUTOR(EN),JAHR	REF		
PROPAN	T=225.0	0 2000	12	0	-0069	-0126	2.3	1.1	25.9	1.9	GOMEZ ET AL(1978)	150
	T=250.0	0 3000	2	0	-0207	3.2	1.2	59.5	1.1	1.1	GOMEZ ET AL(1978)	150
	T=275.0	0 5000	7	1	-0547	4.9	1.6	50.3	1.2	1.2	GOMEZ ET AL(1978)	150
CYCLOHEXAN	T=273.2	1 6	12	0	-1130	1.3	.8	1	1	1	NAGAI ET AL(1935)	431
	T=283.2	2 8	7	0	-1119	1.0	1.8	.1	0	1	SCATCHARD ET AL(1964)	435
	T=283.2	3 17	19	0	-1114	1.2	1.5	.1	1	1	NAGAI ET AL(1935)	432
	T=293.2	5 17	9	0	-1140	1.7	1.3	.1	1	1	SCATCHARD ET AL(1964)	436
	T=298.2	5 20	9	0	-1140	1.1	2.4	.1	1	1	NAGAI(1935)	433
	T=303.2	8 28	19	0	-1146	1.9	1.1	.2	1	1	MACPHERSON ET AL(1935)	434
	T=306.2	10 35	7	0	-1166	1.5	1.2	.2	1	1	SCATCHARD ET AL(1964)	437
	T=323.2	25 65	50	0	-1147	1.5	.6	.3	.4	.4	SCATCHARD ET AL(1964)	438
			50	0	-1163	1.0	1.5	.5	.5	.5	ZHAROV ET AL(1963)	442
			50	0	-1177	1.1	1.5	.5	.5	.5	MORACH ET AL(1963)	442
	T=338.2	50 110	7	0	-1138	1.6	.7	.7	.7	.7	SCATCHARD ET AL(1964)	428
	P=40.0	310 325	5	0	-1177	1.0	1.5	.5	1.3	.9	SCATCHARD ET AL(1963)	429
	P=101.3	335 355	22	0	-1162	1.3	1.8	.4	1.7	1.4	YUAN ET AL(1963)	441
			5	0	-1129	1.2	1.0	.2	.3	.5	MORACH ET AL(1963)	441
METHYLCYCLOPENTAN	P=101.2	325 355	13	0	-1163	1.1	1.1	.7	.6	1.1	SINOR ET AL(1960)	444
HEXAN	T=263.2	0 5	19	0	-1347	3.3	1.8	2	1.4	1.8	ISII ET AL(1935)	445
	T=273.2	1 8	15	0	-1339	3.6	1.6	.2	1.4	.9	ISII ET AL(1935)	446
	T=283.2	0 15	19	0	-1335	2.7	1.4	.3	1.5	1.4	ISII ET AL(1935)	447
	T=293.2	5 25	19	0	-1332	3.1	2.9	.4	1.5	2.4	ISII ET AL(1935)	448
	T=293.2	5 30	9	0	-1366	2.7	.5	.2	.4	.4	SMITH ET AL(1970)	446
	T=303.2	5 40	18	0	-1211	2.8	2.1	1.1	1.6	2.3	ISII ET AL(1935)	449
	T=308.2	10 50	9	0	-1200	2.7	1.1	1.3	.9	.9	KUDRYAV ET AL(1963)	449
	T=318.2	20 70	9	0	-1210	1.7	1.3	.5	1.7	2.1	YUAN ET AL(1963)	449
	T=328.2	30 110	17	0	-1219	1.7	1.3	.9	2.6	2.1	YUAN ET AL(1963)	449
			8	0	-1266	.6	1.5	.5	1.6	.9	KUDRYAV ET AL(1963)	449
	T=333.2	40 120	8	0	-1174	.6	1.5	.5	1.6	.9	LINDBERG ET AL(1971)	449
	P=101.3	325 355	8	0	-1144	.6	1.3	.2	1.5	1.5	LINDBERG ET AL(1971)	449
			16	0	-1203	.7	.6	.5	1.2	1.2	SINOR ET AL(1960)	445

(Forts.)

Tablle 14: Ergebnisse für die binären Verdampfungsleichgewichte von Äthanol mit den (1-2,4-8-12)-Model-
bei den gesättigten Kohlenwasserstoffen wurde $\phi = 0.013$, bei den Aromaten $\phi = 0.010$ verwendet

KOHLENTWASSERSTOFF	SYSTEM		P/T BER. MIN MAX	N M	OPTIMALWERTE		MITTELWERTE		ABW.P/T		ABW.Y	AUTOR(EN). JAHR	REF
	P/T	---(KPA/K)---			THETA	SAF	THETA	SAF	(KPA/K)	(KPA/K)	%		
METHYLCYCLOHEXAN	T=273.2	1	3	19 0	.1232	2.7	.1219	2.8	.1	.1	1.6	ISII ET AL(1935)	479
	T=283.2	3	6	19 0	.1260	2.0		3.9	2.7	.1	1.7	ISII ET AL(1935)	480
	T=293.2	4	10	19 0	.1220	2.1		2.1	1.2	.1	1.6	ISII ET AL(1935)	481
	T=303.2	5	20	19 0	.1209	.9		1.0	.9	.1	.9	ISII ET AL(1935)	482
	T=308.2	10	22	8 0	.1196	1.0		1.6	1.3	.2	.7	KRETSCHMER ET AL(1949)	483
	T=328.2	15	55	8 0	.1183	1.0		1.9	1.4	.3	.5	KRETSCHMER ET AL(1949)	484
HEPTAN	T=303.2	6	18	10 0	.1307	1.2	.1271	1.9	.4	.2	.5	FERGUSON ET AL(1923)	485
				21 0	.1277	3.4		4.0	3.6	.3	1.1	RATCLIFF ET AL(1926)	494
				15 0	.1217	3.4		2.7	2.5	.5	1.0	SMITH ET AL(1929)	493
	T=313.2	10	30	10 0	.1214	1.7		2.7	2.5	.5	1.4	RATCLIFF ET AL(1969)	493
	T=323.2	10	50	12 0	.1201	1.1		2.7	2.6	.4	1.2	SMITH ET AL(1929)	496
	T=343.2	35	105	9 0	.1347	1.8		4.1	2.9	1.3	2.5	RAMALHO ET AL(1968)	496
				17 0	.1164	1.5		4.9	2.7	1.4	1.1	SMITH ET AL(1929)	497
	T=353.2	50	170	9 0	.1472	3.2		9.8	6.1	4.0	3.0	RAMALHO ET AL(1968)	497
	T=363.2	70	250	9 0	.1553	3.2		14.7	8.8	5.6	5.0	RAMALHO ET AL(1968)	492
	P=24.0	305	370	17 0	.1360	3.5		4.5	4.4	.7	.6	KATZ ET AL(1956)	496
	P=53.3	325	360	16 1	.1298	1.5		1.5	3.0	.5	.5	KATZ ET AL(1956)	497
	P=101.3	340	380	23 0	.1287	.9		1.0	3.2	.7	.8	RAAL ET AL(1972)	499
2,2,4-TRIMETHYL- PENTAN				16 0	.1265	.9		1.9	2.4	.7	.4	KATZ ET AL(1955)	498
				15 0	.1219	.3		1.3	.7	.3	.3	VAN NEST ET AL(1967)	499
	T=273.2	2	3	12 0	.1255	1.2	.1192	2.4	1.8	.0	.0	KRETSCHMER ET AL(1948)	501
	T=298.2	6	14	10 0	.1204	.8		1.0	.9	.1	.6	KRETSCHMER ET AL(1948)	502
	T=313.2	10	30	17 0	.1173	1.0		1.2	.9	.3	1.0	RATCLIFF ET AL(1966)	504
	T=323.2	15	45	13 0	.1162	.5		1.3	.7	.4	.9	KRETSCHMER ET AL(1948)	503
DEKAN	P=101.3	340	460	13 0	.1256	.4		1.4	1.4	1.4	6.1	ELLIS ET AL(1961)	508

(Forts.)

Tabelle 14 (Fortsetzung)

KOHLEWASSERSTOFF	SYSTEM P/T	P/C BER. MIN MAX ----(KPA/K)----	N	M	OPTIMALKURVE THETA °	SAD °	MITTELWERTE THETA °	SAD °	ABK.P/T D.A. MRTL (KPA/K)	ABK.Y D.A. MRTL °	AUTOR(EN)	JAHR	REF		
BENZOL	T=293.2	5 15	13	0	-0.81	1.8	1.9	1.8	2	6	2.1	2.2	KIPLING ET AL(1952)	404	
			23	0	-0.79	1.9		1.0	.1	.1	NINI (1950)		414		
	T=298.2	5 20	9	0	-0.76	1.8	1.9	1.8	1	1	1.3	.5	SMITH ET AL(1970)	415	
	T=312.2	15 40	11	0	-0.69	1.7	1.1	1.1	.3	.2	1.2	.7	UDOVENKO ET AL(1952)	417	
	T=316.2	20 50	12	0	-0.73	1.7	.6	1.7	.3	.4	1.1	1.0	TRICH ET AL(1964)	398	
	T=323.2	25 55	14	0	-0.82	1.7	.6	1.3	.5	.1	1.1	.5	ZHAROV ET AL(1963)	422	
			9	0	-0.89	3.7	2.9	5.1	3.5	1.1	2.6	.8	LEVINOV (1952)	401	
			5	0	-0.89	1.0	.7	1.7	1.2	.3	1.5	.8	MORACH ET AL(1963)	408	
			11	0	-0.84	4.9	1.5	10.5	1.4	1.3	1.2	.7	UDOVENKO ET AL(1952)	418	
			8	0	-0.84	1.2	1.0	1.2	1.4	1.3	1.5	.8	LEFFELDT (1988)	406	
	T=328.2	35 65	9	0	-0.83	1.2	1.0	1.2	1.4	1.3	1.5	.8	UDOVENKO ET AL(1952)	421	
	T=333.2	40 80	12	0	-0.74	1.2	1.8	1.1	1.4	1.3	1.2	.5	NIELSEN ET AL(1959)	412	
	P= 24.0	300 320	10	0	-0.491	1.0	1.3	1.2	1.3	2	1	1.0	.7	MORACH ET AL(1963)	410
	P= 40.0	315 335	5	0	-0.483	9	.7	1.9	.7	1	1	1	.7	MORACH ET AL(1963)	422
			5	0	-0.482	9	1.2	1.0	1.1	2	1	2	.9	NIELSEN ET AL(1959)	413
	P= 53.2	320 340	10	0	-0.466	1.1	1.2	1.2	1.3	2	2	2	.8	MORACH ET AL(1963)	424
	P= 60.0	325 340	5	0	-0.453	1.1	1.1	1.2	1.2	3	3	3	.6	MORACH ET AL(1963)	425
	P= 80.0	330 350	5	0	-0.453	1.1	1.1	1.3	1.3	3	3	3	.6	MORACH ET AL(1963)	425
	P= 100.0	335 355	8	0	-0.396	1.0	2.1	3.2	3.1	3	3	1.6	1.3	INT. CRIT. TAB. (1928)	403
			9	0	-0.401	8	2.2	3.9	3.5	2	1	1.7	.6	TYPER(1912)	416
		13	0	-0.463	6	1.2	7	1.3	2	1	1.0	.7	ELLIS ET AL(1961)	400	
P=101.3	340 355	14	0	-0.451	1.7	.9	1.0	1.0	2	1	1.0	.5	LAUDWEHR ET AL(1958)	405	
		5	0	-0.428	1.3	1.3	2.8	2.3	2	2	2	.6	MORACH ET AL(1963)	411	
		10	0	-0.421	1.5		3.0	2.3	3	3	1.6	1.1	CAPROLL ET AL(1935)	399	
		13	0	-0.490	1.1	2.5	1.3	2.6	3	3	2.8	1.2	RATCLIFF ET AL(1972)	408	
		15	0	-0.472	1.0	4.8	1.0	4.8	2	2	2.8	1.2	ELLIS ET AL(1955)	426	
		9	0	-0.489	1.9	1.6	2.8	2.4	3	3	1.1	.5	WEHE ET AL(1955)	420	
		5	0	-0.429	1.3	1.4	2.8	2.4	2	2	1.7	.7	MORACH ET AL(1963)	426	
P=446.1	380 410	11	0	-0.432	1.2	4.2	1.5	4.1	5	3.5	2.6	2.6	ELLIS ET AL(1961)	401	

(Forts.)

Tabelle 14 (Fortsetzung)

keit feststellen. Die Änderung in der Wiedergabequalität einzelner Isothermen oder Isobaren, die sich bei Verwendung des Mittelwerts von THETA ergibt, geht aus den entsprechenden Werten für SAF und SAD hervor.

Von den Isothermen des Hexans fallen diejenigen von 263,2 K bis 293,2 K und bei 303,2 K, die von Isii et al. (1935) stammen, durch ihre großen Standardabweichungen auf. Für die absoluten Abweichungen im Druck p ergeben sich in diesen Fällen keine besonders hohen Werte, da diese Gleichgewichte bei niedrigen Drucken liegen. Der relative Wert der Standardabweichung SAF ist daher bezüglich der Wiedergabequalität aussagekräftiger. Die qualitativ ähnlichen Ergebnisse unserer Rechnung und die der NRTL-Gleichung, die insbesondere bei den Daten von Isii et al. und Smith et al. (1970) erhalten wurden, legen den Schluß nahe, daß die Zuverlässigkeit dieser Daten auf Grund ihrer Darstellung durch beide Verfahren beurteilt werden kann. Folgt man dieser Auffassung, so sind die Daten von Isii et al. als fehlerhaft zu bezeichnen, während die der anderen Autoren bei Hexan als zuverlässiger einzustufen sind. Auf Isii gehen auch die Isothermen mit Methylcyclohexan bei 273,2 K bis 293,2 K zurück, die ebenfalls schlecht wiederzugeben sind. Läßt man diese unberücksichtigt, so ist bei Hexan und Methylcyclohexan keine systematische Änderung von THETA mit der Temperatur festzustellen. Es sei noch auf die beiden Datensätze mit Hexan bei 101,3 kPa hingewiesen: Die gute Wiedergabe der Daten der Siedelinie durch verschiedene THETA-Werte deutet darauf hin, daß die Angaben über den Gleichgewichtsdruck oder über die Gleichgewichtstemperaturen bei mindestens einem der Autoren fehlerhaft sind.

Auch bei Heptan treten deutliche Schwankungen von THETA bei Datensätzen auf, die sich auf die gleiche Temperatur beziehen, aber aus verschiedenen Quellen stammen. Man beobachtet oft, daß bei gut beschreibbaren Datensätzen der optimale Wert von THETA in der Nähe des Mittelwerts liegt. In den anderen Fällen kann die Ursache für die schlechte Wiedergabe in der Streuung der Daten liegen, wie Abb.15 am Beispiel der Heptanisoothermen bei 363,2 K von Ramalho deutlich zeigt. Die Gleichgewichte mit Isooktan (2,2,4-Trimethylpentan) und Dekan lassen sich recht gut darstellen.

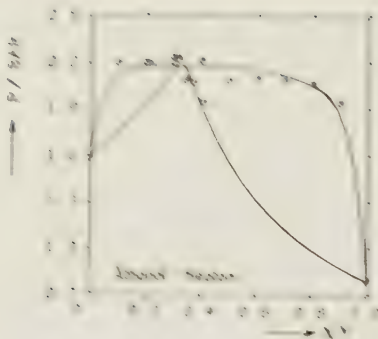


Abb. 15: Verdampfungsgleichgewicht im System Äthanol - Heptan bei $T = 303,2 \text{ K}$.
 ○ exp. Daten von Nasalbo et al. (Ref. 492 in [69]). — mit 71-2-4-S-13-Modell und $\phi = 0,013$ berechneter Verlauf, wobei TRSA = 0,155

Allgemein sind die Mittelwerte von TRSA für die zyklischen und vorrangigen Kohlenwasserstoffe etwas geringer als diejenigen für Hexan, Heptan, Octan, die sich kaum voneinander unterscheiden. Diese geringe und systematische Reduzierung des Wechselwirkungsparameters läßt eine Extrapolation auf verwandte Kohlenwasserstoffe möglich erscheinen, was in Kap. 8.3 diskutiert wird.

Vergleicht man die Resultate des vorliegenden Ethanolmodells mit denen der VLE-Gleichung, so ergeben sich für die VLE-Gleichung häufig geringfügig größere Abweichungen in p/T und geringere Abweichungen in z . Womöglich ist zu bemerken, daß die Parameter der VLE-Gleichung auch an Daten der Tsalinis Anpassung werden, was in dieser Arbeit nicht geschieht. Beide Verfahren zeigen bei der Wiedergabe einzelner Gleichgewichtszustände nicht immer paralleles Verhalten. Die VLE-Gleichung ist wegen der größeren Anzahl blinkender Parameter und der damit verbundenen größeren Flexibilität vermutlich in der Lage, auch ungewisse Daten in der Gasphase relativ gut zu beschreiben. Bemerkenswert ist dazu folgende Feststellung von van Ness [11] zur Beurteilung der Konsistenz experimenteller Daten: Demnach sind Daten inkonsistent, wenn durch eine geeignete Korrelation die flüssige Phase gut beschrieben wird, aber die zugehörigen Daten der Gasphase schlecht beschrieben werden. In allen Fällen, in denen mit der VLE-Gleichung kleine Abweichungen in p/T und große Abweichungen in z auftreten, streben unsere Berechnungen analoge Ergebnisse. Beurteilt man die experimentellen Daten

an Hand ihrer Darstellbarkeit durch beide Verfahren, so sind die Daten von einigen Autoren wie van Ness, Kretschmer, Smith (1970), Sinor und Scatchard als überdurchschnittlich gut zu bezeichnen.

Die Gleichgewichte der Aromaten lassen sich mit $\phi = 0,010$ gut wiedergeben. Bei Benzol ist wiederum darauf hinzuweisen, wie unterschiedlich die Daten verschiedener Autoren bei 323,2 K und 101,3 kPa dargestellt werden.

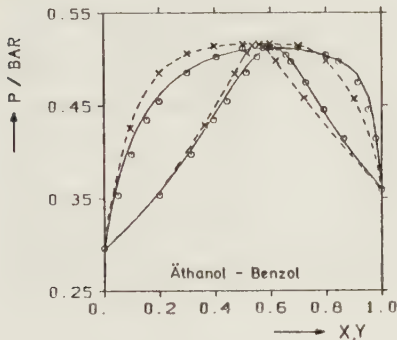


Abb.16: Verdampfungsgleichgewicht im System Äthanol - Benzol bei $T = 323,2 \text{ K}$,
 ○ exp. Daten von Zharov et al. (Ref. 422 in [69]),
 — mit (1-2-4-8-12)-Modell und $\phi = 0,010$ berechneter Verlauf, wobei $\Theta = 0,049$, × bzw.
 --- exp. Daten bzw. exp. Verlauf nach Litvinov (Ref. 407 in [69])

Abb.16 zeigt dazu als Kreise die Daten von Zharov et al. bei 323,2 K und den mit dem zugehörigen Θ -Wert von 0,049 berechneten Verlauf. Zusätzlich sind die Daten von Litvinov als Kreuze eingetragen, auf Grund derer der azeotrope Punkt zu höherem Druck und zum Äthanol hin verschoben liegt. Vergleicht man die Θ -Werte und die Abweichungen aller fünf Isothermen bei 323,2 K (ausgenommen der sehr alten Daten von Lehfeldt, 1898), so fallen die Daten von Litvinov deutlich heraus. Der Schluß, daß diese Daten unzuverlässig sind, dürfte berechtigt sein, weil sich die Daten der drei anderen Autoren gut beschreiben lassen, wobei sich jeweils praktisch der gleiche Θ -Wert ergibt. Die NRTL-Gleichung vermag mit drei geeigneten binären Parametern gerade diese Daten von Litvinov sehr gut zu beschreiben. Ist der obige Schluß berechtigt, so liegt hier ein Beispiel dafür vor, daß das Zustandsgleichungsverfahren in Verbindung mit den gewählten Abweichungsmaßen

SAF und SAD einen wirksameren Test für die Zuverlässigkeit der experimentellen Daten darstellt, als er durch die wegen ihrer hohen Parameterzahl flexiblere NRTL-Gleichung gegeben ist.

Während die NRTL-Parameter von Isotherme zu Isotherme starken Änderungen unterliegen [69], zeigt der Parameter THETA bei Benzol wiederum keinen Temperaturgang. Allgemein ist festzustellen, daß der Wert von THETA ein zusätzliches Kriterium für die Beurteilung von experimentellen Daten darstellt: Da die Ergebnisse von Tabelle 14 erkennen lassen, daß sich THETA weder mit der Temperatur noch von System zu System stark ändert, kann ein THETA-Wert, der sich von denen stark unterscheidet, die man für eine größere Zahl von Gleichgewichten desselben oder ähnlicher Systeme erhält, als Indiz für fehlerhafte Daten aufgefaßt werden.

Die gute Beschreibung der Siedelinie bei p-Xylol und die großen Abweichungen bei den Daten der Taulinie lassen nach van Ness [93] auf inkonsistente Gleichgewichtsdaten schließen. Dagegen ist der Gleichgewichtsverlauf bei Äthylbenzol gut wiederzugeben.

Überdurchschnittlich gut lassen sich die Daten von Smith et al. (1970), Brown et al., Morachevsky et al. und Kretschmer et al. darstellen.

Der mittlere THETA-Wert steigt von Benzol über Toluol zum Äthylbenzol an.

Gleichgewichte der Propanole (Tabellen 15 und 16):

Für die beiden Propanole erwies sich ein (1-2-4-8)-Modell am günstigsten, wobei dem 2-Propanol ein etwas höherer Assoziationsgrad bei $T_r = 0,6$ zukommt.

Die Gleichgewichte des 1-Propanols mit den gesättigten Kohlenwasserstoffen zeigen oft starke Schwankungen von THETA zwischen einzelnen Isothermen und Isobaren. Schlecht wiederzugeben sind die Daten von Ocon et al., Fu et al. und Lee et al., gut dagegen diejenigen z.B. von Brown et al., Sayegh et al. und Ratcliff et al.

KOHLENWASSERSTOFF	SYSTEM P/T ----(KPA/K)----	P/T DER. MIN MAX	N M	OPTIMALWERTE THEIA SAF SAD %	MITTELWERTE THEIA SAF SAD %	ABW.P/T D.A. NRTL (KPA/K)	ABW.Y D.A. NRTL %	AUTOR(EH), JAHR	REF
TOLUOL	T=308.2	5 17	10 0	.0628 1.2 .6	.0634 1.2 .7	.3 .1	1.4	KRETSCHMER ET AL(1949)	468
	T=323.2	10 40	9 0	.0628 1.6 1.2	1.0 1.2	.4 .3	1.1	LENFELDT(1800)	471
			5 0	.0616 .8 .9	1.1 1.1	.2 .3	1.1	MORACH. ET AL(1968)	478
	T=328.2	10 50	10 0	.0595 .2 .3	1.5 1.1	.5 .5	.8	KRETSCHMER ET AL(1949)	469
	T=332.2	20 60	11 0	.0711 4.6 5.2	5.3 5.4	1.1 1.4	1.2	WRIGHT (1933)	472
	T=338.2	20 70	11 0	.0720 4.2 4.9	5.1 4.9	1.4 1.4	1.3	WRIGHT (1933)	473
	T=343.2	20 80	11 0	.0717 3.9 4.9	4.8 4.8	1.7 1.6	1.4	WRIGHT (1933)	474
	T=348.2	20 100	11 0	.0710 3.5 4.6	4.2 4.4	2.2 1.7	1.6	WRIGHT (1933)	475
	T=353.2	30 120	11 0	.0719 3.4 4.8	4.3 4.5	2.8 1.9	1.9	WRIGHT (1933)	476
	T=358.2	40 160	11 0	.0729 3.3 4.9	4.3 4.4	3.2 2.3	2.2	WRIGHT (1933)	477
P-XYLOL	P=100.8	345 365	16 0	.0535 1.3 1.2	3.8 2.6	.4 .2	1.0	LANDWEHR ET AL(1952)	470
	P=101.3	350 420	15 0	.0707 .5 5.9		.4 .7	3.7	YAKUSHINA ET AL(1976)	500
	P=101.3	350 410	10 0	.0650 .8 1.4		.9 .7	1.2	ELLIS ET AL(1961)	499
CYCLOHEXAN	T=328.2	10 60	17 0	.0795 1.0 1.1	.0787 1.0 1.1	.6 .8	1.5	STRUHL ET AL(1970)	582
	T=330.2	20 80	14 0	.0811 1.0 .9	1.2 1.0	1.0 1.0	1.2	STRUHL ET AL(1970)	583
	P=101.3	340 380	6 0	.0746 2.5 4.4	2.6 4.4	1.1 1.2	3.9	OGON ET AL(1973)	580
				.0787 1.0 1.3	1.0 1.3	.5 .6	1.4	MORACH. ET AL(1961)	579
HEXAN	T=318.2	0 60	50	.0914 .3 .2	.0887 .9 .2	.2 .3	.1	BROWN ET AL(1969)	584
	P=101.3	330 370	12 0	.0772 1.7 1.7	2.8 2.5	1.1 1.4	1.7	PRABHU ET AL(1963)	585
METHYLCYCLOHEXAN	P=101.3	355 380	11 0	.0744 1.1 1.7		.3 .5	1.6	RAJU ET AL(1969)	593

(Forts.)

Tabelle 14 (Fortsetzung)

Tabelle 15: Ergebnisse für die binären Verdampfungsfleichgewichte von 1-Propenol mit dem (1-2-4-8)-Nolol:
Bei den gestrichelten Kohlenwasserstoffen wurde $\phi = 0,014$, bei den Aromaten $\phi = 0,012$ verwendet.

KOHLENWASSERSTOFF	SYSTEM	P/T BER. MIN MAX	N	OPTIMALLERTE THEMA S _{AF} S _{AD} %	MITTELWERTE THEMA S _{AF} S _{AD} %	ABW.P/T D.A. NR TL (KPA/K)	ABW.Y D.A. NR TL %	AUTOR(EN), JAHR	REF
HEPTAN	T=298.2	2	10	11 0	.0971	2.8	.1	SAYECH ET AL(1979)	L81
	T=318.2	30	90	.0859	4.1	2.2	1.4	FU ET AL(1966)	594
	P=101.3	355	375	.0874	1.4	2.3	5.1	LEE ET AL(1967)	596
					5.4	2.7	2.0	GURUKUL ET AL(1966)	595
DEKAN	T=363.2	0	80	11 0	.0907	.7	.5	RATCLIFF ET AL(1969)	606
	T=368.2	0	100	.0858	1.2	.6	1.5	ELLIS ET AL(1960)	604
	P=40.0	340	420	.0980	1.5	1.7	1.9	ELLIS ET AL(1960)	605
BENZOL	T=273.2	0	5	9 0	.0361	10.7	.1	SCHMIDT(1926)	560
	T=283.2	0	8	9 0	.0467	4.1	.0	SCHMIDT(1926)	561
	T=293.2	2	12	9 0	.0460	4.3	.2	SCHMIDT(1926)	562
	T=303.2	0	20	13 0	1.1	1.4	1.7	UDOVENKO ET AL(1972)	575
	T=308.2	5	25	10 0	.0437	2.8	.2	SCHMIDT(1926)	563
	T=313.2	5	30	10 0	.0239	4.4	3.3	STRUBL ET AL(1975)	568
	T=318.2	5	40	11 0	.0424	1.5	2.2	LEF (1931)	555
					.0332	5.3	.1	SCHMIDT(1926)	564
					.0328	1.1	1.4	UDOVENKO ET AL(1972)	576
					.0153	3.0	2.5	BROWN ET AL(1959)	553
	T=323.2	10	45	9 0	.0264	3.6	1.8	STRUBL ET AL(1975)	569
	T=328.2	15	50	10 0	.0229	5	1.3	SCHMIDT(1926)	565
	T=333.2	20	65	13 0	.0337	4	.9	STRUBL ET AL(1975)	570
					.0269	3.5	1.3	SCHMIDT(1926)	566
	T=338.2	20	65	10 0	.0269	1.6	1.5	STRUBL ET AL(1975)	571
	T=343.2	30	90	9 0	.0332	3.4	1.0	SCHMIDT(1926)	567
(Forts.)	T=348.2	30	100	13 0	.0312	1.3	1.0	FU ET AL(1966)	554
	P=30.7	315	345	10 0	.0303	1.9	1.5	STRUBL ET AL(1975)	572
	P=45.3	325	355	10 0	.0324	1.2	1.0	STRUBL ET AL(1975)	573
	P=69.5	335	365	10 0	.0335	1.2	.9	STRUBL ET AL(1975)	574
	P=101.3	345	375	12 0	.0417	3.1	2.6	PRABHU ET AL(1963)	559
					.0308	1.1	.7	WEHE ET AL(1955)	578
					.0308	1.3	2.4	MORACH ET AL(1961)	576
					.0340	1.1	1.7	OCON ET AL(1973)	557

KOHLENWASSERSTOFF	SYSTEM P/T ----(KPA/K)----	P/T BER. MIN MAX	N M	OPTIMALWERTE THETA % SAD	MITTELWERTE THETA % SAD	ABW. P/T D.A. NRTL (KPA/K)	ABW. Y D.A. NRTL %	AUTOR(EN), JAHR	REF
TOLUOL	P= 93.3 P=101.3	360 385 360 390	14 0 12 0	.0465 1.4 .0415 .6	1.9 .7	.5 1.0 .2 .6	1.1 .6 .5 .6	MC DERMOTT(1964) LU(1957)	591 592
STYROL	P= 6.7	310 340	25 0	.0400 2.1	1.8	.7 .7	2.2 .6	MALYUSOV ET AL(1957)	597
ETHYLBENZOL	P= 6.7 P= 13.3 P= 26.7 P= 40.0 P= 66.7 P=101.3	310 335 320 335 330 365 345 380 355 405 365 415	21 0 35 5 13 0 15 0 13 1 13 0	.0398 2.7 .0531 1.2 .0439 1.5 .0537 1.0 .0489 .5 .0469 .4	2.3 4.1 4.1 8 .2 .4	.8 1.1 .5 1.5 .7 4.3 .4 .9 .3 .6 .2 .4	2.2 2.8 2.2 3.3 3.3 3.1 9 1.0 6 .7 3 .6	MALYUSOV ET AL(1957) ELLIS ET AL(1954) MALYUSOV ET AL(1957) ELLIS ET AL(1954) ELLIS ET AL(1954) ELLIS ET AL(1954)	602 598 603 599 600 601
CYCLOHEXAN	T=313.2 T=323.2 T=328.2 T=333.2 T=342.2 P= 66.7 P=101.3	10 35 20 50 25 60 30 80 35 105 330 350 340 360	4 0 9 0 4 0 10 0 14 0 27 0 11 0	.0603 1.3 .0710 .6 .0662 .8 .0711 .8 .0691 1.3 .0729 1.1 .0751 .8 .0719 .6 .0753 1.4 .0679 2.3 .0681 1.3	1.0 1.5 6 7 6 2.7 3.6 1.2 1.8 4.0 4.0 1.6	.8 .5 2.1 7 1.6 2.8 4.1 1.2 1.8 4.1 3.2 1.9	.8 .6 1.1 2 .6 1.0 2.5 2.8 1.4 7 2	MORACH. ET AL(1956) NAGATA ET AL(1973) MORACH. ET AL(1956) NAGATA ET AL(1973) MORACH. ET AL(1956) YUAN ET AL(1963) OCCW ET AL(1973) GALSKA-KRAJ. (1965) NAGATA(1963) VERHOEVE(1968)	91 85 92 86 87 93 89 84 88 94
HEXAN	P= 50.7 P= 91.2 P=101.3	310 340 330 350 330 360	23 0 350 10 0 16 0	.0074 1.7 .0030 2.2 .0912 .9 .0852 .7	2.6 1.7 5.3 9	.7 1.6 .5 .9 3 1.5 3 .8	1.8 2.2 1.3 1.7 2.8 1.5 1.2 1.6	ROTTER ET AL(1977) VIJAIARA. ET AL(1964) ROTTER ET AL(1977) GOVINDAS. ET AL(1976)	98 100 99 97
METHYLCYCLOHEXAN	T=323.2 T=333.2 P= 66.7	20 35 25 55 335 350	11 0 12 0 15 0	.0770 1.6 .0765 1.0 .0844 5.4	1.7 1.2 2.9	.3 4 1.2 .9 2.7 .6	1.0 .7 .8 .8 1.0 .9	NAGATA ET AL(1973) NAGATA ET AL(1973) NAGATA(1965)	109 110 111

(Forts.)

Tabelle 16: Ergebnisse für die binären Verdampfungsleichgewichte von 2-Propanol mit den (1-2-4-8)-Mischungen bei den gesättigten Kohlenwasserstoffen wurde $\phi = 0,014$, bei den Aromaten $\phi = 0,010$ verwendet.

KOHLENWASSERSTOFF	SYSTEM		P/T BER.		N	M	OPTIMALWERTE		MITTELWERTE		ABW. P/T		ABW. Y		AUTOR(EN), JAHR	REF
	P/T	MIN	MAX	----			THETA	SAF	SAF	THETA	SAF	D.A. NR'L	D.A. NR'L	%		
	----	(KPA/K)	(K)	----												
HEPTAN	T=318.2	10	30	18 0	.0930	.7	.7	.0916	.8	.8	.2	.5	.6	.8	VAN NESS ET AL(1967)	112
	T=333.2	25	55	18 0	.0906	.7	.7		.8	.6	.4	.8	.5	.6	VAN NESS ET AL(1967)	113
	P= 53.3	335	385	20 0	.0846	1.2	1.2				1.2	.9	.9	2.0	PRADHU ET AL(1962)	114
	P= 53.3	330	380	16 0	.0987	1.1	1.8				.6	.6	1.4	1.8	PRADHU ET AL(1963)	115
2,2,4-TRIMETHYL- PENTAN	T=318.1	15	30	20 0	.0894	1.4	1.0	.0862	2.1	1.9	.2	.6	.9	1.0	NEAU ET AL(1973)	117
	P=101.3	345	375	12 0	.0653	1.2	2.0		8.3	5.2	.5	.3	1.3	.7	BURES ET AL(1959)	116
DEKAN	T=363.2	0	150	7 0	.0925	.5	.4				.7	1.1	.3	.1	RATCLIFF ET AL(1969)	118
BENZOL	T=298.2	4	16	7 0	.0073	2.0	1.6	.0124	2.6	2.0	.2	.2	1.4	.8	OLSEN ET AL(1937)	74
	T=303.2	6	22	12 0	.0196	1.4	1.7		2.8	2.2	.3	.6	2.5	3.6	UDOVENKO ET AL(1967)	78
	T=313.2	10	25	4 0	.0115	2.0	1.7		2.0	1.8	.4	.5	.6	.7	MORACH ET AL(1956)	75
	T=318.2	15	40	12 0	.0114	.5	1.4		2.6	1.5	.2	.2	.9	.8	BROUN ET AL(1966)	65
	T=323.2	25	50	15 0	.0176	.6	1.1		2.6	1.4	.2	.3	1.3	1.6	UDOVENKO ET AL(1967)	79
	T=328.2	25	60	4 0	.0120	.7	1.4		1.4	1.0	.2	.3	1.5	1.6	MAGATA ET AL(1973)	88
	T=333.2	35	70	13 0	.0093	1.1	1.8		1.9	1.4	.4	.8	1.7	1.2	ZHAROV ET AL(1955)	92
	T=342.2	55	95	4 0	.0120	.5	1.7		3.5	.7	.2	.1	1.6	.9	MORACH ET AL(1956)	76
	T=343.2	50	100	10 0	.0091	1.0	1.0		3.0	2.0	.5	1.6	1.4	2.6	UDOVENKO ET AL(1967)	69
	P=66.7	330	350	14 0	.0111	1.0	1.4		2.8	2.0	.4	1.2	.6	.8	MORACH ET AL(1956)	77
	P=101.3	340	360	5 0	.0111	1.2	2.2		1.1	1.4	.3	.2	.6	.7	MAGATA ET AL(1973)	70
				43 0	.0126	.9	1.7		1.3	2.2	.2	.4	1.8	.5	ZHAROV ET AL(1945)	83
				13 0	.0133	1.1	1.2		1.9	1.7	.2	.1	1.3	.7	OCCH ET AL(1973)	72
				19 0	.0128	1.0	1.5		1.1	1.2	.3	.6	1.2	1.0	GOVINDAS. ET AL(1976)	66
				14 0	.0130	.9	1.5		1.0	1.5	.2	.3	1.2	2.1	MITROPOLS. ET AL(1972)	67
TOLUOL	P=101.3	350	390	17 0	.0210	.5	.4		.9	1.4	.2	.4	.4	.9	UDOVENKO ET AL(1973)	81
															KIREEV ET AL(1952)	108

Tabelle 16 (Fortsetzung)

Bei Benzol treten ebenfalls deutliche Schwankungen von THETA auf, die von den Datensätzen von Schmidt, Strubl et al. und Prabhu et al. herrühren. Läßt man diese Autoren unberücksichtigt, so liegen alle THETA-Werte im Bereich 0,030 bis 0,034. Die zugehörigen Gleichgewichte lassen sich gut darstellen. Für die mit xxx (unter Abw. Y, NRTL) gekennzeichneten Gleichgewichte konnte von Gmehling et al. [69] keine Korrelation mit der NRTL-Gleichung durchgeführt werden. Bei den Gleichgewichten mit Toluol und Äthylbenzol ergibt sich gegenüber Benzol eine Zunahme des mittleren THETA-Werts, wie schon im Falle des Äthanol beobachtet wurde.

Ein zusätzlich zu den Gmehlingschen Daten vorliegendes Hochdruckgleichgewicht mit Äthylen wurde ebenfalls gerechnet. Der Übergang vom Dampf-Flüssig- zum Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht bei etwa 50 bar in Abb.17 wird relativ genau, der weitere Verlauf mit höherem Druck, insbesondere das Verschwinden der Entmischung, nur qualitativ wiedergegeben.

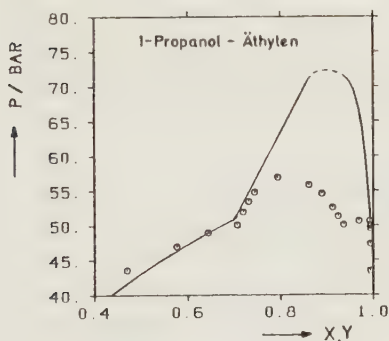


Abb.17: Dampf-Flüssig- und Flüssig-Flüssiggleichgewicht im System 1-Propanol-Äthylen bei 283,7 K,
 ○ exp. Daten von Todd et al. [99], — mit (1-2-4-8)-Modell und $\phi = 0,012$ berechneter Verlauf, wobei THETA = 0,001

Die Gleichgewichtsdaten des 2-Propanols mit gesättigten Kohlenwasserstoffen lassen sich insgesamt besser beschreiben als die des 1-Propanols, was teilweise auf das Fehlen der Daten von Schmidt zurückgeführt werden kann. Auch zeigen die THETA-Werte geringere Schwankungen, die beim 1-Propanol insbesondere auf Grund der Daten von Strubl et al. relativ stark waren. Besonders gut sind die Daten von van Ness et al. darzustellen. Bemerkenswert

ist bei 2-Propanol, daß die NRTL-Gleichung trotz der drei anpaßbaren Parameter sowohl Druck bzw. Temperatur als auch die Molenbrüche in der Gasphase im Mittel schlechter reproduziert als das vorliegende Modell mit nur einem freien Parameter THETA, der zudem praktisch keine Temperaturabhängigkeit aufweist.

Vergleichbares läßt sich bei den Gleichgewichten des Benzols und Toluols feststellen. Bei den Aromaten nimmt THETA allgemein deutlich weniger positive Werte an, was auf eine stärkere Wechselwirkung mit den Alkoholmolekülen hinweist, die möglicherweise zu einer Kreuzassoziation führen kann. Wegen der mit einem geeigneten Wert für ϕ guten Darstellung der Gleichgewichtsdaten besteht keine Notwendigkeit, Kreuzassoziation formal einzuführen.

Die zusätzliche Methylgruppe am Toluol führt gegenüber Benzol wiederum zu einem höheren THETA-Wert.

Gute Ergebnisse werden mit den Daten von Brown et al. und Nagata et al. erhalten. Auf Grund dieser Autoren wäre THETA = 0,0116 als Mittelwert zu wählen. Nagata's Daten deuten bei 343,2 K eine Temperaturabhängigkeit von THETA an, die aber durch die Resultate verschiedener Autoren bei 101,3 kPa widerlegt wird.

Gleichgewichte der Butanole (Tabellen 17 bis 20):

Gegenüber den Propanolen neigen die Butanole auf Grund der Untersuchung ihrer binären Gleichgewichte zu deutlich geringerem Assoziationsgrad. Wesentliche Unterschiede zwischen den einzelnen C_4 -Alkoholen lassen sich mit dieser Methode nicht feststellen. (1-2-3-4)-Modelle mit $Z_{ass} \sim 2,8$ erwiesen sich als am besten geeignet.

Der binäre Parameter THETA zeigt beim 1-Butanol in einem Temperaturbereich von ca. 100 K bei Cyclohexan und Heptan wiederum keine systematische Änderung, bei Hexan liefern die Daten von Smirnova et al. den THETA-Wert 0,0936, die Daten von Govindaswamy et al. den Wert 0,0796. Ein Vergleich mit den THETA-Werten von Pentan, Heptan und Dekan legt nahe, dem THETA-Wert von Smirnova et al. den Vorzug zu geben.

KOHLENKASSTOFF	SYSTEM P/T ---(KPA/K)---	P/T BER. N/N MAX	N M	OPTIMALWERTE THETA SAF %	SAD %	MITTELWERTE THETA SAF %	SAD %	ABW. P/T D.A. NRTL (KPA/K)	ABW. Y D.A. NRTL %	AUTOR(EN), JAHR	REF	
PENTAN	T=303.2	0	90	0.0856	.9	.1	1.2	.9	.3	.2	RONC ET AL(1976)	169
CYCLOHEXAN	T=298.2	0	15	0.0762	.9	1.0	1.8	.8	.9	1.2	SHIRHOVA ET AL(1969)	189
	T=318.2	0	40	0.0827	1.3	1.3	1.3	.6	.3	.9	SHIRHOVA ET AL(1969)	190
	T=327.2	0	40	0.0851	.7	.4	1.0	.6	.8	.6	STRUBL ET AL(1971)	191
	T=343.2	10	90	0.0894	1.3	.9	1.9	1.5	1.2	.8	STRUBL ET AL(1971)	192
	T=353.2	20	105	0.0743	2.7	2.3	2.3	1.8	1.5	2.6	RAMALHO ET AL(1968)	184
	T=363.2	30	140	0.0769	1.5	1.1	2.0	.9	.8	2.0	RAMALHO ET AL(1968)	185
	T=373.2	50	180	0.0768	.9	.9	1.8	.6	.8	2.1	RAMALHO ET AL(1968)	186
	T=383.2	75	250	0.0726	1.0	1.2	3.4	1.1	1.1	2.4	RAMALHO ET AL(1968)	187
	P=101.3	350	400	0.0875	.4	.9	1.5	.7	.8	.5	RAO ET AL(1963)	188
HEXAN	T=298.2	0	25	0.0936	.4	.6	.8	.6	.5	.6	SHIRHOVA ET AL(1969)	201
	P=101.3	330	410	0.0796	.9	.9	1.7	1.3	.8	.5	GOVINDAS. ET AL(1976)	200
METHYLCYCLOHEXAN	P=101.3	360	400	0.0788	.5	1.1	.2	.3	1.4	1.8	RAJU ET AL(1969)	216
HEPTAN	T=323.2	4	24	0.0798	2.1	.7	6.2	3.7	.3	.5	MORACH. ET AL(1965)	217
		120		0.0925	.8	1.8	2.4	1.9	1.2	1.1	SMITH ET AL(1929)	221
	P=91.2	360	390	0.1138	2.3	3.1	5.6	3.4	.8	1.0	VIJAYAR. ET AL(1966)	222
	P=101.3	360	400	0.0919	.7	2.2	1.6	2.6	.3	.4	MORACH. ET AL(1965)	218
		80		0.0919	.7	2.2	1.6	2.6	.3	.4	KOCAN ET AL(1959)	220
		60		0.0696	2.0	3.7	9.5	8.1	.8	3.5	HOLLO ET AL(1958)	219
	P=192.7	385	415	0.1002	1.8	3.0	1.9	3.0	.7	.8	VIJAYAR. ET AL(1967)	223
	P=294.0	400	425	0.1055	3.2	4.3	4.0	4.4	1.1	.9	VIJAYAR. ET AL(1967)	224
	P=395.3	410	440	0.0989	3.6	4.5	3.6	4.5	1.2	1.1	VIJAYAR. ET AL(1967)	225
	P=496.6	420	445	0.1184	2.1	3.6	13.1	7.1	.6	.8	VIJAYAR. ET AL(1967)	226
DEKAN	T=373.2	0	60	0.1003	1.7	1.2	1.0	1.5	1.1	1.2	LEE ET AL(1967)	236

(Forts.)

Tabelle 17: Ergebnisse für die binären Verdampfungsgeleichgewichte von 1-Butanol mit den (1-2-3-4)-Modelle:
bei den gesättigten Kohlenwasserstoffen wurde $\phi = 0.028$, bei den Aromaten $\phi = 0.020$ verwendet

KOHLENWASSERSTOFF	SYSTEM P/T ---(KPA/K)---	P/T BER. MIN MAX	N M	OPTIMALWERTE		MITTELWERTE		ABW.P/T		ABW.Y		AUTOR(EN), JAHR	REF
				THETA	SAP	THETA	SAP	D.A. NRTL	(KPA/K)	D.A. NRTL	%		
BENZOL	T=282.2	0	14	5	1.0	-0.379	1.2	.2	.1	.6	.8	7 ALLEN ET AL(1939)	176
	T=318.2	0	35	9	0	.0400	.5	.2	.1	.4	.2	7 BROUN ET AL(1959)	177
	P=91.3	340	280	12	0	.0299	.3	.7	.2	.3	.2	2 VIJAYAR. ET AL(1965)	180
	P=101.3	350	400	21	0	.0407	.6	1.0	.3	.3	1.2	2 MANN ET AL(1965)	178
				10	0	.0264	.6	1.5	.4	.2	1.0	8 SAITO(1969)	179
				18	0	.0306	.4	.5	.2	.5	.5	1.0 YERAZUNIS ET AL(1965)	183
	P=192.7	370	415	10	0	.0422	.9	1.3	.5	.4	.9	7 VIJAYAR. ET AL(1965)	181
	P=294.0	390	430	10	0	.0328	.4	1.5	.2	.4	1.7	6 VIJAYAR. ET AL(1965)	182
TOLUOL	T=363.2	30	70	17	0	.0518	.7	1.9	.4	1.6	1.4	1.0 SEETHARAM. ET AL(1966)	213
	T=373.2	50	90	9	0	.0445	.8	1.1	.3	.8	.7	9 GORBUNOV ET AL(1968)	206
	P=26.7	325	360	15	0	.0495	.7	.8	.2	.1	.6	6 GROPSIANU ET AL(1957)	208
	P=53.3	355	380	15	0	.0489	1.0	1.3	.2	.1	1.0	2 GROPSIANU ET AL(1957)	209
	P=80.0	365	390	15	0	.0493	.8	1.0	.2	.1	.7	2 GROPSIANU ET AL(1957)	210
	P=101.3	375	395	15	0	.0486	1.2	1.3	.3	.2	.9	2 GROPSIANU ET AL(1957)	211
				17	0	.0448	.7	1.0	.2	.2	.7	2 MANN ET AL(1963)	212
				9	0	.0417	.7	.9	.1	.2	.6	8 GORBUNOV ET AL(1968)	207
P-XYLOL	P=104.3	385	415	15	0	.0554	1.4	2.6	.3	.2	1.2	3 GALSKA-KRAJEWSKA(1967)	229
XETHYLBENZOL	P=13.3	335	350	20	0	.0576	1.0	1.8	.2	.7	1.3	1.1 ELLIS ET AL(1959)	227
	P=101.3	385	415	19	0	.0494	.6	1.0	.2	.1	.5	9 ELLIS ET AL(1959)	228
1,2,3,4-TETRAHYDRO- NAPHTHALIN	P=101.3	380	480	14	0	.0779	1.1	4.0	1.1	3.2	3.0	1.8 PADGHAN ET AL(1950)	235

Tabelle 17 (Fortsetzung)

Herausgegriffen seien ferner die Datensätze von Heptan bei 101,3 kPa von Morachevsky et al. bzw. Hollo et al., deren Mc Cabe-Thiele (Y über X)-Diagramme laut Gmehling et al. [69] markante Unterschiede aufweisen. Ebenso liefert das verwendete Assoziationsmodell große Unterschiede in THETA sowie in den Größen SAF und SAD. Die NRTL-Gleichung ist in der Lage, beide Datensätze relativ gut zu beschreiben; greift man auf andere Gleichungen für die Aktivitätskoeffizienten zurück, kann sogar eine sehr gute Beschreibung erzielt werden: Laut Gmehling et al. [69] lassen sich mit der Wilsongleichung die Daten von Morachevsky et al. mit den mittleren Abweichungen $\overline{\Delta T} = 0,4$ K und $\overline{\Delta Y} = 0,5$ Mol% darstellen, während sich für die Daten von Hollo et al. aus der Margulesgleichung $\overline{\Delta T} = 1,0$ K und $\overline{\Delta Y} = 0,6$ Mol% ergibt. Es bestätigt sich somit in diesem Fall, daß die Korrelation mit Hilfe von Beziehungen für Aktivitätskoeffizienten kein scharfes Kriterium für die Zuverlässigkeit von Meßdaten liefert. Bei Verwendung der Zustandsgleichung dagegen deuten sowohl die Werte für SAF und SAD als auch die THETA-Werte darauf hin, daß die Daten von Hollo et al. ungenau sind.

Bei den Daten von Ramalho et al. zu Cyclohexan lassen die relativ niedrigen THETA-Werte und die großen Abweichungen in p bzw. Y auf Fehler schließen. Berücksichtigt man diese Daten nicht, so ist ein Mittelwert von 0,085 für THETA eher zu empfehlen als der Tabellenwert von 0,082. Werden die unsicher erscheinenden Daten von Hollo et al. und von Vijayaraghavan et al. bei Heptan zur Mittelwertbildung nicht verwendet, so ergibt sich $\text{THETA} = 0,092$. Dieser Wert steht im besseren Einklang zu den Werten der Alkane von C_5 bis C_{10} , die eine leicht steigende Tendenz aufweisen.

Die Gleichgewichte des 1-Butanols mit Aromaten lassen sich allgemein recht gut darstellen, wobei die NRTL-Gleichung bei den Molenbrüchen im Dampf im Mittel etwas geringere Abweichungen erzielt. Zusätzliche Alkylreste am Benzolring führen auch hier zu größeren THETA-Werten.

Bei 2-Butanol und 2-Methyl-1-Propanol liegen die Ergebnisse der verwendeten (1-2-3-4)-Modelle in der Druckwiedergabe besser, in den Abweichungen ΔY genauso gut im Vergleich zur NRTL-Gleichung.

KOHLENWASSERSTOFF	SYSTEM P/T ----(KPA/K)----	P/T BER. MIN MAX	N	M	OPTIMALWERTES		MITTELWERTES		ABW.P/T		ABW.Y		AUTOR(EN),JAHR	REF
					THETA	SAP	SAD	THETA	SAP	SAD	D.A. NRTL	D.A. NRTL		
			%	%	%	%	%	%	%	%	%	%		
HEXAN	T=333.2	15 50	11 0	.0932	.2	.4		.1	.5	.2	.3	HANSON ET AL(1967)	250	
BENZOL	T=298.2	0 15	5 0	.0309	.2	1.7	.0382	.3	1.8	.0	.2	1.8	.9 ALLEN ET AL(1928)	244
	T=318.2	5 35	10 0	.0379	.2	1.1	.2	.1	.1	.1	.2	.4 BROWN ET AL(1966)	245	
	T=333.2	15 60	9 0	.0514	1.2	1.8	6.3	4.1	.7	1.5	2.4	1.2 ECHEVARRIA(1973)	246	
	T=343.2	20 80	10 0	.0373	1.6	.8	1.6	.8	1.0	.4	1.3	1.2 ECHEVARRIA(1973)	247	
	T=353.2	40 120	10 0	.0301	1.0	1.1	3.6	1.5	1.0	1.7	.8	.8 ECHEVARRIA(1973)	248	
1-HEXEN	T=333.2	25 100	12 0	.0679	.3	.3		.2	3.8	.2	.7	HANSON ET AL(1967)	249	

Tabelle 18: Ergebnisse für die binären Verdampfungsgleichgewichte von 2-Butanol mit dem (1-2-3-4)-Modell:
bei Hexan wurde $\phi = 0.032$, bei Benzol und 1-Hexen $\phi = 0.024$ verwendet

CYCLOHEXAN	P=101.3	250	390	12 0	.0909	.4	1.3		.2	.3	.9	.4 NATARAJ ET AL(1967)	288	
BENZOL	T=298.2	0	15	5 0	.0366	.8	1.1	.0401	.9	1.0	.1	.3	1.0 .5 ALLEN ET AL(1928)	282
	T=318.2	5	35	10 0	.0411	.4	.2	.5	.2	.1	.1	.1	.2 BROWN ET AL(1966)	283
	T=323.2	10	55	10 0	.0390	1.3	1.3	1.2	1.2	.6	.5	1.2	1.6 ECHEVARRIA(1973)	284
	T=333.2	20	80	10 0	.0449	1.7	1.5	2.1	1.9	1.0	.9	1.3	1.5 ECHEVARRIA(1973)	285
	T=353.2	30	110	10 0	.0389	.7	.4	.8	.4	.7	2.0	.2	1.2 ECHEVARRIA(1973)	286
P=101.3	350	390	10 0	.0395	.2	.5	.3	.6	.1	.6	.5	1.2 NATARAJ ET AL(1967)	287	
TOLUOL	T=333.2	30	55	7 0	.0485	.7	1.0	.0478	.8	1.1	.2	.8	1.1 .9 SUSAREV ET AL(1973)	290
	T=373.2	70	100	7 0	.0460	1.1	1.7	.3	1.9	.4	1.1	1.2	.9 SUSAREV ET AL(1973)	291
	P=101.3	370	390	18 0	.0503	1.3	1.5	1.6	1.7	.3	.4	.7	.7 KIREEV ET AL(1952)	289
O-XYLOL	P=101.3	380	420	9 0	.0690	1.5	1.8		.7	1.3	2.2	.9 CHIOLAN ET AL(1962)	292	

Tabelle 19: Ergebnisse für die binären Verdampfungsgleichgewichte von 2-Methyl-1-Propanol mit dem (1-2-3-4)-Modell: bei Cyclohexan wurde $\phi = 0.032$, bei den Aromaten $\phi = 0.020$ verwendet

KOHLENWASSERSTOFF	SYSTEM P/T ----(KPA/K)----	P/T BER. MIN MAX	N M	OPTIMALWERT THETA SAF	WITTELWERT THETA SAF	APB. P/T D.A. NRTL (KPA/K)	ABW. Y D.A. NRTL	AUTOR(EN), JAHR	REF
CYCLOHEXAN	P=101.3	340 360	18 0	.0687 4.5 3.6		1.1 2.3	2.6 1.5	TRIPATHI ET AL(1976)	261
HEXAN	P=101.3	330 360	24 0	.0935 .4 .5		.2 .4	.5 .6	GOVINDAS. ET AL(1977)	262
2,4-DIMETHYLPENTAN	P=101.3	340 360	16 0	.0905 2.9 3.2		.6 2.6	3.0 1.7	TRIPATHI ET AL(1976)	264
BENZOL	T=298.2	5 15	6 0	.0268 .7 .9	.0286 1.1 .7	.1 .3	1.1 1.0	ALLEN ET AL(1973)	255
	T=310.2	15 35	11 0	.0282 .3 .5	1.0 1.2	.1 .2	.4 .0	STOHM ET AL(1969)	256
	T=323.2	35 95	10 0	.0309 .3 .6	2.3 1.8	.1 1.3	.7 .1	ECHAVARRIA ET AL(1973)	257
	T=343.2	55 95	10 0	.0377 .6 .1	.8 .6	.2 1.6	.4 .0	ECHAVARRIA(1974)	258
	T=348.2	80 110	3 0	.0269 .5 .9	.7 .9	.4 .3	.3 .3	ECHAVARRIA (1973)	259
	P=101.3	340 360	15 0	.0296 .3 .9	.4 1.1	.1 .4	1.0 .5	GOVINDAS. ET AL(1977)	260
TOLUOL	P=101.3	350 400	9 0	.0322 2.8 3.0		1.4 1.2	2.4 1.1	FROLOV ET AL(1973)	263

Tabelle 20: Ergebnisse für die binären Verdampfungsleichgewichte von 2-Methyl-2-Propanol mit dem (1-2-3-4)-Modell; bei den gesättigten Kohlenwasserstoffen wurde $\phi = 0,036$, bei den Aromaten $\phi = 0,024$ verwendet

PENTAN	T=303.2	0 90	13 0	.0867 .7 .3		.9 .7	.4 .1	RATCLIFF ET AL(1976)	330
HEXAN	T=298.2	0 25	9 0	.0929 .6 .4	.0917 .7 .4	.2 .4	.3 .1	RATCLIFF ET AL(1976)	337
	T=303.2	0 30	13 0	.0928 .4 .4	.5 .4	.2 .4	.8 .4	RATCLIFF ET AL(1976)	335
	T=323.2	0 60	13 0	.0899 .4 .3	.5 .3	.3 .5	.8 .5	RATCLIFF ET AL(1976)	336
2,2-DIMETHYLBUTAN	T=298.2	0 50	9 0	.0883 .7 .1		.4 1.0	.0 .1	RATCLIFF ET AL(1976)	333
2,3-DIMETHYLBUTAN	T=290.2	0 40	9 0	.0881 .6 .1		.3 .9	.1 .2	RATCLIFF ET AL(1976)	334
2-METHYLPENTAN	T=298.2	0 30	9 0	.0925 .6 .1		.2 .7	.1 .2	RATCLIFF ET AL(1976)	338
3-METHYLPENTAN (Forts.)	T=298.2	0 30	9 0	.0907 .7 .1		.3 .1	.1	SAVEGH ET AL(1976)	132

Tabelle 21: Ergebnisse für die binären Verdampfungsleichgewichte von 1-Pentanol mit dem (1-2-3-4)-Modell; bei den gesättigten Kohlenwasserstoffen wurde $\phi = 0,032$, bei den Aromaten $\phi = 0,016$ verwendet

KOHLENWASSERSTOFF	SYSTEM P/T	P/T BER.		N	M	OPTIMALWERTE		MITTELWERTE		SAD %	ADV. P/T D.A. NRTL (KPA/K)	ABW. Y %	AUTOR(EN), JAHR	REF	
		MIN	MAX			THEIA	SAT	THEA	SAT						
		-----(RPA/K)----													
TOLUOL	T=303.2	0	6	18.0		.0114	.8	.4	.0097	.9	.4	.1	.5	SADLER ET AL(1971)	342
	T=333.2	0	15	20.0		.0100	.4	.2		.4	.2	.1	.4	SADLER ET AL(1971)	343
	T=343.2	5	30	20.0		.0096	.3	.2		.3	.2	.1	.4	SADLER ET AL(1971)	344
	T=363.2	10	60	20.0		.0094	.3	.3		.3	.2	.4	.6	SADLER ET AL(1971)	345
	T=383.2	30	110	23.0		.0089	.3	.5		.4	.5	.3	.5	SADLER ET AL(1971)	346
	P=101.3	380	420	12.0		.0117	1.0	1.0		1.1	1.2	.4	1.1	SADLER ET AL(1971)	347
P-XYLOL	P=101.3	400	415	17.0		.0222	2.5	2.8		.2	.4	.8	.5	GAJSKA-KRAJ. (1967)	349

Tabelle 21 (Fortsetzung)

HEXAN	T=298.2	0	25	9	0	.1055	.5	.1	.3	.1	.1	RATCLIFF ET AL(1976)	324	
1-CYCLO	T=323.2	10	40	14	0	.0269	1.6	1.4	.6	.3	1.1	1.0	RAO ET AL(1985)	325
2-CYCLO	T=326.2	25	65	15	0	.0205	1.1	1.3	1.2	.4	1.1	1.5	RAO ET AL(1985)	326
3-CYCLO	T=330.2	40	100	11	0	.0283	1.3	.8	1.3	.8	.9	1.5	RAO ET AL(1985)	327

Tabelle 22: Ergebnisse für die binären Verdampfungsgleichgewichte von 2-Ethyl-1-Butanol mit den 1-2-3-4-Modell; bei Hexan wurde $\phi = 0,036$, bei Toluol $\phi = 0,020$ verwendet

Wiederum ist keine Temperaturabhängigkeit von THETA erkennbar. Brown et al. liefern wieder wie bei 1-Butanol die beste Übereinstimmung. Die Mittelwerte für THETA, die sich bei Benzol bzw. Toluol mit den Alkoholen 1-Butanol, 2-Butanol und 2-Methyl-1-Propanol ergeben, liegen eng beieinander, was unter anderem auf die nahezu gleichen ϕ -Werte zurückzuführen ist.

Die Gleichgewichte von 2-Methyl-2-Propanol mit Cyclohexan und 2,4-Dimethylpentan fallen durch ihre großen Standardabweichungen auf. Die zugehörigen Daten wurden von Tripathi et al. veröffentlicht. Da auch die NRTL-Gleichung große Abweichungen liefert, dürften diese Daten als fehlerhaft einzustufen sein. Die Daten zu Hexan und Benzol werden demgegenüber sehr gut wiedergegeben.

Gleichgewichte höherer Alkanole (Tabellen 21 bis 32):

Zu den aliphatischen Alkoholen ab C_5 liegen binäre Verdampfungs-gleichgewichte oft nur noch für den Normalalkohol vor. Für 1-Pentanol und 1-Hexanol erscheint nach den durchgeführten Untersuchungen ein (1-2-3-4)-Modell am geeignetsten, während bei den höheren Alkanolen die Neigung zur Assoziation weiter abnimmt. Die Gleichgewichte des 1-Pentanol, die hauptsächlich von Ratcliff et al. und Sadler et al. stammen, sind mit einem solchen Modell sehr gut darzustellen. Speziell bei Toluol hat die NRTL-Gleichung deutliche Schwierigkeiten im unteren Temperaturbereich. Die THETA-Werte bei Toluol zeigen im Bereich von 303,2 bis 323,2 K einen leichten Temperaturgang, der sich bei der 101,3 kPa-Isobaren wieder umkehrt. Jedoch zeigt sich, daß bei Verwendung eines temperaturunabhängigen Mittelwerts für THETA die Gleichgewichte ebenfalls gut dargestellt werden.

Die Gleichgewichte des 1-Hexanols mit Hexan zeigen eine systematische Abnahme von THETA mit steigender Temperatur. Sie läßt sich durch keine geeignete Wahl von $\dagger$ vermeiden. Trotzdem können die Daten von Wieczorek et al. mit THETA = 0,0707 über einen Temperaturbereich von ca. 50 K noch gut wiedergegeben werden. Bei Cyclohexan liefert die NRTL-Gleichung deutlich größere Abweichungen im Druck und vergleichbare Abweichungen im Molenbruch Y.

KOHLENWASSERSTOFF	SYSTEM P/T ---(KPA/K)---	P/T BER. MIN MAX	M 4 M	OPTIMALWERTE		MITTELWERTE		ADM.P/T		ADM.Y		AUTOR(EN), JAHR	REF
				THEA	SAD	THEA	SAD	D.A. NRTL (KPA/K)	D.A. NRTL (KPA/K)	D.A. NRTL (KPA/K)	D.A. NRTL (KPA/K)		
CYCLOHEXAN	T=223.2	0	40	0.0551	.5	.4	.4	.2	1.3	.4	.2	SWOBODA ET AL(1971)	416
	T=233.2	0	60	.0531	.3	.5	.5	.5	1.9	.3	.3	SWOBODA ET AL(1971)	417
	T=303.2	0	75	.0504	.9	.5	.5	.8	1.0	.3	.8	SWOBODA ET AL(1971)	418
	T=234.4	0	120	.0535	.5	.4	.4	.6	2.5	.3	.3	SWOBODA ET AL(1971)	419
	P=13.3	295	375	.0486	.6	1.6	1.7	.7	1.3	.9	.7	SWOBODA ET AL(1971)	420
	T=208.2	0	25	.0743	.5			.1				WIECZOREK ET AL(1978)	183
HEXAN	T=203.2	0	30	.0756	.5			.2				WIECZOREK ET AL(1978)	183
	T=303.1	0	35	.0730	.5			.2				WIECZOREK ET AL(1978)	183
	T=313.2	0	40	.0723	.5			.3				WIECZOREK ET AL(1978)	183
	T=318.2	0	45	.0716	.5			.3				WIECZOREK ET AL(1978)	183
	T=323.2	0	55	.0708	.5			.3				WIECZOREK ET AL(1978)	183
	T=328.2	0	65	.0700	.5			.4				WIECZOREK ET AL(1978)	183
	T=333.2	0	80	.0690	.4			.5				WIECZOREK ET AL(1978)	183
	T=338.2	0	95	.0680	.4			.5				WIECZOREK ET AL(1978)	183
	T=342.8	0	110	.0671	.4			.7				WIECZOREK ET AL(1978)	183
	P=101.3	340	440	.0528	.4	4.2	3.9	.5	1.0	3.4	3.4	RAO ET AL(1968)	421
HEPTAN	P=101.3	370	440	.0824	1.0	3.8		1.0	1.3	3.4	2.4	RAO ET AL(1968)	422
P-XYLOL	P=101.3	400	440	.0127	.7	.8		.2	.1	.5	.3	GAJSKA-KRAJ. (1967)	426

Tabelle 23: Ergebnisse für die binären Verdampfungs-Gleichgewichte von 1-Hexanol mit dem (1-2-3-4)-Modell:
bei den gesättigten Kohlenwasserstoffen wurde $\phi = 0,028$, bei p-Xylol $\phi = 0,016$ verwendet

SYSTEM P/T -----(KPA/K)----	P/T BER. MIN MAX	N M	OPTIMALWERTE		MITTELWERTE		ABW.P/T		ABW.Y		REF	
			THETA	SAF	THETA	SAF	D.A. MRTL (KPA/K)	D.A. MRTL	D.A. MRTL AUTOR(EN),JAHR			
KOHLENWASSERSTOFF												
CYCLOHEXAN	P=101.3	350 410	19 0	.0151	1.3	2.4	.8	.7	1.6	.9	RAO ET AL(1962)	429
BENZOL	P=101.3	350 410	20 0	-.0304	.7	.9	.4	.7			RAO ET AL(1962)	184

Tabelle 24: Ergebnisse für die binären Verdampfungs-gleichgewichte von 1-Methyl-2-Pentanol mit dem (1-2-3-4)-Modell; bei Cyclohexan wurde $\phi = 0,036$, bei Benzol $\phi = 0,020$ verwendet

DEXAN	P= 2.7	340 365	8 0	.0724	4.1	4.4	.0668	4.3	4.0	.9	1.0	3.2	1.4	COVA ET AL(1974)	450
	P= 13.6	375 400	14 0	.0659	1.5	1.7		1.5	1.7	.4	.4	1.1	.6	COVA ET AL(1974)	451

Tabelle 25: Ergebnisse für die binären Verdampfungs-gleichgewichte von 1-Pentanol mit dem (1-2-3)-Modell; bei Dekan wurde $\phi = 0,028$ verwendet

HEPTAN	T=293.2	0 5	24 1	.0841	.9		.0832	.9		.1				GEISELER ET AL(1967)	L85
	T=313.2	0 15	24 0	.0823	.6			.6		.1				GEISELER ET AL(1967)	L85
BENZOL	P= 99.5	350 470	8 0	-.0594	1.7	14.0	.0691	4.7	15.5	2.6		11.7		BONAUGURIE ET AL(1951)	L86
	P= 99.2	350 470	12 0	.0341	3.2	2.1		4.1	2.0	4.0		1.0		BONAUGURIE ET AL(1951)	L86
TOLUOL	P=100.0	20 470	6 0	.0348	.4	8.4	.0920	5.3	9.3	1.5		9.2		BONAUGURIE ET AL(1951)	L86
	P= 99.9	380 470	8 0	.0942	.5	1.6		.6	1.6	.4		1.4		BONAUGURIE ET AL(1951)	L86

Tabelle 26: Ergebnisse für die binären Verdampfungs-gleichgewichte von 1-Oktanol mit dem (1-2-3)-Modell; bei allen Kohlenwasserstoffen wurde $\phi = 0,050$ verwendet

KOHLENWASSERSTOFF	SYSTEM		P/T BER.		N M	OPTIMALISIERTE		MITTELWERTE		ABW. P/T		ABW. Y D.A. NRIL % %	AUTOR(EN), JAHR	REF
	P/T	NIN	MAX	----		THETA	S.F.	SAD	THETA	S.F.	SAD			

HEPTAN	T=293.2	0	5	24	1	.0709	.8	.0706	.8	.1			GEISELER ET AL(1967)	L85
	T=313.2	0	15	24	0	.0704	.5		.5	.1			GEISELER ET AL(1967)	L85

Tabelle 27: Ergebnisse für die binären Verdampfungs-Gleichgewichte von 2-Oktanol mit dem (1-2-3)-Modell;
es wurde $\phi = 0,040$ verwendet

HEPTAN	T=293.2	0	5	24	0	.0753	.2	.0752	.8	.1			GEISELER ET AL(1967)	L85
	T=313.2	0	15	24	0	.0751	.5		.5	.1			GEISELER ET AL(1967)	L85

Tabelle 28: Ergebnisse für die binären Verdampfungs-Gleichgewichte von 3-Oktanol mit dem (1-2)-Modell;
es wurde $\phi = 0,060$ verwendet

HEPTAN	T=293.2	0	5	24	1	.0503	.6	.0501	.7	.0			GEISELER ET AL(1967)	L85
	T=313.2	0	15	24	1	.0498	.4		.4	.1			GEISELER ET AL(1967)	L85

Tabelle 29: Ergebnisse für die binären Verdampfungs-Gleichgewichte von 4-Oktanol mit dem (1-2-3)-Modell;
es wurde $\phi = 0,030$ verwendet

1-DODEREN	P=	2.7	365	375	10	0	.1019	4.0	17.8	.5	13.0	ZIAK ET AL(1973)	L87
-----------	----	-----	-----	-----	----	---	-------	-----	------	----	------	------------------	-----

Tabelle 30: Ergebnisse für das binäre Verdampfungs-Gleichgewicht von 1-Nonanol mit dem (1-2)-Modell;
es wurde $\phi = 0,020$ verwendet

SYSTEM P/T KOHLENWASSERSTOFF	P/T BER- NIN MAX ----(KPA/K)----	N M	OPTIMALWFRTE THETA SAF \$	MITTELWFRTE THETA SAF \$	ABW.P/T D.A. NRTL (KPA/K)	ABW.Y D.A. NRTL \$	AUTOR(EN), JAHR	REF
1-METHYLNAPHTALIN								
P= 2.7	385	8 0	-0.083	10.6 17.2	2.3	2.2	10.2 1.4	471
P= 6.7	410	420	-0.066	6.2 10.7	1.0	2.5	7.2 1.5	472
P= 13.3	425	440	-0.087	6.9 9.3	1.0	2.4	4.8 1.3	473
P= 20.0	440	450	-0.115	11.3 12.2	8	1.9	2.9 1.0	474
P= 33.3	455	470	-0.081	3.8 5.9	7	1.9	3.6 .7	475
P= 40.0	460	475	-0.071	4.2 6.2	7	1.6	3.3 .6	476
2-METHYLNAPHTALIN								
P= 2.7	390	400	-0.104	5.7 6.2	6	.9	2.4 1.9	477
P= 6.7	410	420	-0.050	6.3 9.4	1.1	1.8	5.2 1.8	478
P= 13.3	425	440	-0.047	7.2 10.4	1.6	2.2	5.2 2.1	479
P= 20.0	440	450	-0.081	8.0 9.7	7.2	10.4	4.0 1.8	480
P= 26.7	445	460	-0.007	8.3 10.2	1.8	2.6	4.9 2.0	481
P= 33.3	455	470	-0.002	5.5 7.1	6.0	7.8	3.9 1.5	482
P= 40.0	460	475	-0.002	6.1 8.7	1.6	1.9	4.3 1.5	483
P= 53.3	470	485	-0.062	4.4 7.2	1.3	1.7	4.1 1.0	484

Tabelle 31: Ergebnisse für die binären Verdampfungs-gleichgewichte von 5-Methyl-2-Nonanol mit dem (1-2)-Modell:
es wurde $\phi = 0,040$ verwendet

HEXAN								
T=298.2	0	25	9 0	.0483	1.0	-0.0470	1.1	123
T=303.2	0	30	9 0	.0485	1.0		1.1	124
T=308.1	0	35	9 0	.0483	1.0		1.1	125
T=313.2	0	40	9 0	.0480	1.0		1.1	126
T=318.2	0	45	9 0	.0476	1.0		1.0	127
T=323.2	0	50	9 0	.0471	1.0		.9	128
T=328.2	0	55	9 0	.0465	.9		.9	129
T=333.2	0	60	9 0	.0458	.8		.8	130
T=338.2	0	65	9 0	.0451	.8		.8	131
T=342.8	0	70	9 0	.0443	.7		.9	132
1-DODEXAN								
P= 2.7	375	425	12 0	.0384	1.3	4.0		187

Tabelle 32: Ergebnisse für die binären Verdampfungs-gleichgewichte von 1-Doodekanol mit dem (1-2)-Modell:
bei allen Kohlenwasserstoffen wurde $\phi = 0,040$ verwendet

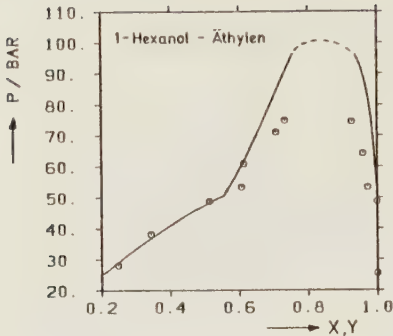


Abb.18: Dampf-Flüssig- und Flüssig-Flüssiggleichgewicht im System 1-Hexanol - Äthylen bei 283,7 K, $\circ$ exp. Daten von Todd et al. [99], — mit (1-2-3-4)-Modell und $\phi = 0,016$ berechneter Verlauf, wobei $\Theta = 0,010$

Ein verfügbares Hochdruckgleichgewicht mit Äthylen zeigt die Abb.18. Im Vergleich zur Situation bei 1-Propanol werden hier Dampf-Flüssig- und Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht besser beschrieben. Bemerkenswert ist, daß die Rechnung bei höherem Druck in Übereinstimmung mit dem Experiment ein Verschwinden der Entmischung liefert.

Ebenso lassen sich die beiden Isobaren des 4-Methyl-2-Pentanol durch ein (1-2-3-4)-Modell zufriedenstellend wiedergeben.

Für die Darstellung der binären Daten des 1-Heptanol erwies sich ein (1-2-3)-Modell am günstigsten. Das Gleichgewicht mit Dekan bei 2,7 kPa fällt durch seine große Standardabweichungen auf, die sich andererseits bei 13,6 kPa in engeren Grenzen halten.

Der Einfluß verschiedener Stellungen der OH-Gruppe innerhalb eines Alkoholmoleküls konnte in der Reihe vom 1-Oktanol zum 4-Oktanol untersucht werden, weil entsprechende Gleichgewichte von Geiseler et al. gemessen wurden. Es ergibt sich eine Abnahme des Assoziationsgrads vom 1-Oktanol zum 3-Oktanol; für letzteres genügt die Annahme eines (1-2)-Modells. Für 4-Oktanol muß dagegen wieder eine stärkere Assoziation angenommen werden (siehe Tabelle 7). Bemerkenswert ist, daß beim 1-Oktanol die Daten der Aromaten mit dem gleichen Wert für ϕ behandelt werden können, wie die der gesättigten Kohlenwasserstoffe. Die Daten von Geiseler et al. werden bei allen vier Oktanolen sehr gut wiedergegeben.

Das einzige verfügbare Gleichgewicht von 1-Nonanol ist durch kein Assoziationsmodell für diesen Alkohol gut darstellbar. Da keine Korrelation durch die NRTL-Gleichung vorliegt, lassen sich hierzu kaum Aussagen machen.

Die Daten zum 5-Äthyl-2-Nonanol von Feldmann et al. weisen, wie Abb.19 an einem Beispiel zeigt, große Streuungen auf. Diese Daten lassen sich entsprechend schlecht beschreiben.

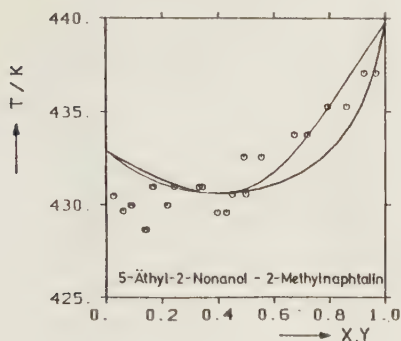


Abb.19: Verdampfungsgleichgewicht im System 5-Äthyl-2-Nonanol-2-Methylnaphthalin bei $p = 0,133$ bar, $\circ$ exp. Daten von Feldmann et al. (Ref. 479 in [69]), — mit (1-2)-Modell und $\phi = 0,040$ berechneter Verlauf, wobei $\Theta = 0,005$

Deutlich besser ist die Situation beim 1-Dodekanol, dem höchsten aliphatischen Alkohol, zu dem binäre Gleichgewichte mit Kohlenwasserstoffen verfügbar waren. Beim 1-Dodekanol deuten unsere Rechnungen darauf hin, daß nur noch Dimere in begrenztem Umfang gebildet werden. Unterschiedliche ϕ -Werte für gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe erscheinen ähnlich wie bei 1-Oktanol nicht mehr erforderlich. Die Daten von Wieczorek lassen sich recht gut wiedergeben.

Gleichgewichte mit den übrigen Alkoholen und Phenolen (Tabellen 33 bis 45):

Auf Grund der vorhandenen Phasengleichgewichtsdaten konnten auch für einige Vertreter aus der Gruppe der Oxyäthanoole die geeignetsten Assoziationsmodelle bestimmt werden. Es sind dies für das

KOHLENWASSERSTOFF	SYSTEM P/T ---(KPA/K)---	P/T BER. MIN MAX	H M	OPTIMALWERTE THETA ϕ SAD %	MITTELWERTE THETA ϕ SAD %	ABW.P/T D.A. NRTL (KPA/K)	ABW.Y D.A. NRTL %	AUTOR(EN), JAHR	REF
CYCLOHEXAN	P=101.3	350 400	7 0	.1310 .8 4.9		.9 .7	3.7 4.9	THORNTON ET AL(1951)	128
BENZOL	P=101.3	350 400	7 0	.0466 1.8 1.8		1.0 .7	1.6 .5	THORNTON ET AL(1951)	127
STYROL	P= 8.0 P= 8.3	325 345 325 345	12 0 11 0	.0257 1.0 1.5 .0377 1.4 4.6	.0300 2.1 1.7 3.5 5.4	.2 .3 .3 .4	1.3 1.0 4.1 2.7	GARBER ET AL(1968) JAKUBICEK ET AL(1957)	129 130
XTHYLBENZOL	P= 8.3 P=101.3	320 340 385 410	11 0 14 0	.0543 2.7 5.2 .0506 .5 .5	.0511 2.9 5.1 .5 .5	.6 .7 .1 .5	4.8 4.2 .3 .4	JAKUBICEK ET AL(1957) KUMAR ET AL(1977)	131 132
O-XYLOL	P= 8.0	325 340	13 0	.0594 1.6 1.4		.2 .2	.5 1.1	GARBER ET AL(1968)	133
P-XYLOL	P=101.3	390 415	11 0	.0534 .4 .4		.1 .4	.4 .3	KUMAR ET AL(1977)	134

Tabelle 33: Ergebnisse für die binären Verdampfungsleichgewichte von Methoxyäthanol mit dem (1-2-3-4)-
Modell; bei Cyclohexan wurde $\phi = 0,024$, bei den Aromaten $\phi = 0,016$ verwendet

HEXAN	P=101.3	330 410	11 0	.0817 .4 .8		.3 1.7	1.1 .8	SURYANAR. ET AL(1966)	295
OKTAN	P=101.3	385 410	16 0	.0703 1.1 2.0		.4 .4	1.7 1.1	MURTI ET AL(1957)	302
(Forts.)									

Tabelle 34: Ergebnisse für die binären Verdampfungsleichgewichte von 2-Äthoxyäthanol mit dem (1-2-3)-Modell;
bei den gesättigten Kohlenwasserstoffen wurde $\phi = 0,010$, bei den ungesättigten Kohlenwasser-
stoffen und Aromaten $\phi = 0$ verwendet

KOHLENWASSERSTOFF	SYSTEM		P/T BER.		N H	OPTIMALWERTE		MITTELWERTE		ABW.P/T		ABW.Y		REF	
	P/T	MIN MAX	MIN	MAX		THETA	SAD	THETA	SAD	(KPA/K)	D.A. NRTL	D.A. NRTL	AUTOR(EN), JAHR		
	-----(KPA/K)----					%	%	%	%		%	%			
1-HEXEN	P=101.3	330	410		8 0	.0425	.2	.6		.2	4.9	.7	1.9	SURYANAR. ET AL(1966)	293
STYROL	P= 6.7	330	340		10 0	-.0152	2.9	3.8	-.0195	3.9	4.1	.3	.6	FRIED ET AL(1956)	296
	P= 8.0	335	345		14 0	-.0232	3.9	4.5		4.6	5.4	.4	.4	GARBER ET AL(1968)	297
MTHTLBNZOL	P= 6.7	320	340		17 0	.0053	1.2	1.6	.0024	1.6	1.7	.2	.2	FRIED ET AL(1956)	298
	P=101.3	400	410		15 0	.0017	.8	1.7		.9	1.9	.1	.5	MURTI ET AL(1957)	299
O-XYLOL	P= 8.0	330	350		17 0	.0114	1.8	2.1		.3	.4	1.5	.8	GARBER ET AL(1968)	300
P-XYLOL	P=101.3	400	415		11 0	.0050	.7	.4		.1	.4	.3	.4	KUMAR ET AL(1977)	301

Tabelle 34 (Fortsetzung)

HEXYLCHLOHEXAN	P= 53.3	380	430	16	0	.0745	1.4	1.4		1.1	.6	.9	.7	PRABHU ET AL(1963)	431
OKTAN	P= 53.3	370	430	11	0	.0818	.9	1.7		.5	1.0	1.3	.8	PRABHU ET AL(1963)	432

Tabelle 35: Ergebnisse für die binären Verdampfungsungleichgewichte von 2-Nitroxyäthanol mit dem (1-2)-Modell;
es wurde $\phi = 0.010$ verwendet

NAPHTALIN	P=100.0	455	495	13	0	.0999	4.9	7.2		2.7	2.9	3.1	2.4	BRUSSET ET AL(1968)	24
-----------	---------	-----	-----	----	---	-------	-----	-----	--	-----	-----	-----	-----	---------------------	----

Tabelle 36: Ergebnisse für das binäre Verdampfungsungleichgewicht von Chardiol mit dem (1-2)-Modell;
es wurde $\phi = 0.010$ verwendet

SYSTEM P/T BER. KOHLENWASSERSTOFF P/T MIN MAX N M OPTIMALWERTE MITHTELWERTE ABW. P/T ABW. Y REF
 --- (KPA/K) --- THETA SAF SAD THETA SAF SAD D.A. NRTL D.A. NRTL D.A. NRTL AUTOR(EN), JAHR

TOLUOL T=323.2 0 40 11 0 .0574 .8 .2 .5 .4 .1 .0 SILINA ET AL(1962) 307
 O-XILOL T=398.2 0 60 5 0 .0307 .5 .8 .8 .2 1.2 1.6 .7 .6 SILINA ET AL(1962) 308
 T=423.2 0 120 6 0 .0340 .5 .8 .5 .2 1.6 2.5 .6 1.9 SILINA ET AL(1962) 309

Tabelle 37: Ergebnisse für die binären Verdampfungs-gleichgewichte von Dikthylentylkol mit dem (1-2-3)-Modell;
 es wurde $\phi = 0,020$ verwendet

XYLSECHZOL P= 53.3 380 450 9 0 .0575 .6 1.1 .5 1.0 .9 .3 QUOZATI ET AL(1960) 433

Tabelle 38: Ergebnisse für das binäre Verdampfungs-gleichgewicht von 2-ethylpentan-2,4-diol ohne Annahme von
 Assoziation

TOLUOL P=101.3 360 380 9 0 .0347 1.0 1.4 .2 .3 1.1 .6 FROLOV ET AL(1973) 35

Tabelle 39: Ergebnisse für das binäre Verdampfungs-gleichgewicht von Allylalkohol mit dem (1-2-4-8)-Modell;
 es wurde $\phi = 0,005$ verwendet

BENZOL T=343.2 0 75 10.0 .0269 .9 .2 .8 3.5 .1 .1 MARTIN ET AL(1933) 424

Tabelle 40: Ergebnisse für das binäre Verdampfungs-gleichgewicht von Pentylalkohol mit dem (1-2)-Modell;
 es wurde $\phi = 0,030$ verwendet

CYCLOHEPTAN T=298.2 0 4 14 0 .0366 1.5 .7 .1 .1 1.8 .4 ANAND ET AL(1975) 313

CYCLOOCTAN T=298.2 0 1 14 0 .0402 2.9 2.4 .0 .0 2.7 1.3 ANAND ET AL(1975) 314

Tabelle 41: Ergebnisse für die binären Verdampfungs-gleichgewichte von Cyclonantanol mit dem (1-2-3)-Modell;
 es wurde $\phi = 0,010$ verwendet

2-Methoxyäthanol ein (1-2-3-4)-, für das 2-Äthoxyäthanol ein (1-2-3)- und für das 2-Butoxyäthanol ein (1-2)-Modell.

Die einzelnen Isobaren des 2-Methoxyäthanol lassen sich unterschiedlich gut beschreiben, wobei die MRTL-Gleichung vergleichbare Ergebnisse erzielt. Die deutliche Differenzen in THETA und SAD bei den nahe beieinanderliegenden Datensätzen des Styrols dokumentieren die Schwankungen in der Qualität der Daten, wobei diejenigen von Jakubicek auch bei Äthylbenzol als weniger zuverlässig erscheinen.

Ganz ähnlich ist die Situation bei 2-Äthoxyäthanol und 2-Butoxyäthanol. Die Gleichgewichte der Aromaten und ungesättigten Kohlenwasserstoffe können mit einem nur wenig veränderten Wert für ϕ wiedergegeben werden, was der allgemeinen Tendenz bei Alkoholen höheren Molekulargewichts entspricht. Sehr gut darzustellen sind jeweils die Daten von Kumar et al. und Suryanarayana et al.

Die Gleichgewichte der Diole sind mit Ausnahme des Systems mit Äthandiol recht gut zu beschreiben. Beim Äthandiol muß daher auch die Angabe eines Assoziationsmodells (1-2) entsprechend unsicher bleiben. Die Daten von 2-Methylpentan-2,4-diol lassen sich ohne jegliche Assoziation am besten darstellen.

Für den Allylalkohol (1-2-4-8), Benzylalkohol (1-2) und das Cyclopentanol (1-2-3) wurden geeignete Assoziationsmodelle ermittelt, auch wenn die wenigen binären Daten zu diesen Stoffen keine gut fundierten Aussagen zulassen.

Die Gleichgewichte des Phenols und der Kresole sind jeweils mit einem (1-2)-Modell und $\phi = 0$ am günstigsten wiederzugeben. Auffällig sind die teilweise hohen Abweichungen, weshalb einige Gleichgewichtsverläufe gezeichnet wurden. Die Abb.20 zeigt, daß beim System Phenol - Toluol die Streuungen der Meßpunkte die erhöhten Abweichungen verursachen.

KOHLENWASSERSTOFF	SYSTEM P/T ----(KPA/K)----	P/T BER. MIN MAX	N M	OPTIMALWERT THETA SAF %	NITTELWERT THETA SAF %	ABW.P/T D.A. NRTL (KPA/K)	ABW.Y D.A. NRTL %	AUTOR(EN), JAHR	REF
OKTAN	P=101.3	390 460	17 0	.0515	.6 1.6	1.7 1.1	1.4 1.0	AARNA ET AL(1970)	382
2,2,4-TRIMETHYL- PENTAN	P=101.3	370 460	8 5	-.0261	1.1 2.9	.7 4.2	2.7 1.6	DRICKAMER ET AL(1945)	383
UNDEKAN	P= 46.7 410 P= 73.3 430	440 460 460 460	12 0 13 0	.0760 2.9 6.0 .0572 2.8 3.3	.0668 4.4 7.8 4.3 2.6	1.2 1.1	7.1 3.6	FÄHMY ET AL(1966) FÄHMY ET AL(1966)	L29 L89
DODEKAN	P=101.3	450 490	11 0	.0340 2.1 6.3		1.4 1.8	4.3 2.2	AARNA ET AL(1970)	389
BENZOL	T=343.2	0 80	12 0	.0056	.7 .1	.6 1.5	.2 .0	MARTIN ET AL(1933)	359
TOLUOL	P=101.3	380 460	18 2	.0080 1.8 2.9		1.6 1.4	2.0 .0	DRICKAMER ET AL(1945)	375
ISOPROPYLBENZOL	P=101.3	420 460	15 0	.0206 1.1 3.9		.7 1.9	3.2 1.6	BYK ET AL(1956)	385
SEC-BUTYLBENZOL	P=101.3	435 460	15 0	.0151 4.8 4.7		1.2 1.0	2.5 2.7	TSUNODA ET AL(1958)	386
TRANS-DEKALIN CIS-DEKALIN	P=101.3	440 465	16 0	.0625 .9 2.1		.3 .7	1.9 .9	AARNA ET AL(1970)	387
PHENYLCYCLOHEXAN	P= 8.0 375	425 10 0		.0429 .9 6.7		.6 .5	5.6 3.9	KARAVAEVA ET AL(1975)	388
ENZOL	P=101.3	350 470	9 0	-.0026 1.9		2.5		PIATTI (1936)	L90
DIETHYLBENZOL	P= 2.7 355	365 11 0		.0070 2.8 4.9		.4 .1	3.3 .3	SHACHKOV ET AL(1970)	435
BUTYLBENZOL	P=101.3	450 465	15 0	-.0043 4.0 3.4		.9 2.5	.7 1.6	AARNA ET AL(1970)	436
TETRAMETHYLBENZOL	P=101.3	455 470	10 0	.0019 1.1 3.0		.3 .6	2.1 2.2	AARNA ET AL(1970)	437
DEKAHYDRONAPHTALIN	P=101.3	445 465	12 0	.0385 .6 1.4		.2 .9	1.4 1.5	AARNA ET AL(1970)	438
1-DEREN	P=101.3	435 465	15 0	.0065 1.4 1.5		.6 1.0	1.2 1.3	AARNA ET AL(1970)	439

Tabelle 42: Ergebnisse für die binären Verdampfungs-gleichgewichte von Phenol mit dem (1-2)-Modell; bei allen Kohlenwasserstoffen wurde $\phi = 0$ verwendet

Tabelle 43: Ergebnisse für die binären Verdampfungs-gleichgewichte von o-Kresol mit dem (1-2)-Modell; bei allen Kohlenwasserstoffen wurde $\phi = 0$ verwendet

KOHLENWASSERSTOFF	SYSTEM P/T	P/T BER: MIN MAX ----(KPA/K)----	N	M	OPTIMALWERTE		MITTELWERTE		ABW.P/T		ABW.Y		REF
					THETA	SAD	THETA	SAD	(KPA/K)	D.A. NRTL	D.A. NRTL	AUTOR(EN), JAHR	
DIVINYLBENZOL	P=	2.7 360 375	11	0	.0320	2.0 2.6			.5	.1	2.2	.9 SHASHKOV ET AL(1970)	440
BNZOL	P=	101.3 350 480	9	0	-.0109	1.5			2.2			PIATTI (1936)	L90
CYCLOHEXAN	T=	313.2 0 30 8 0	30	8	.0573	1.5			.3			AZIMI-POUR (1960)	L91
Tabelle 44: Ergebnisse für die binären Verdampfungsleichgewichte von <u>m-Kresol</u> mit dem (1-2)-Modell; bei allen Kohlenwasserstoffen wurde $\phi = 0$ verwendet													
OXIAN	P=	101.3 390 480	23	0	.0417	.7 1.0			.7	.8	1.1	1.2 TAYLOR ET AL(1968)	442
DEKAN	P=	101.3 440 480	15	0	.0225	2.1 1.8			1.0	.9	1.1	4.3 AARNA ET AL(1970)	448
TRIDEKAN	P=	101.3 470 510	16	0	.0168	4.6 6.1			2.2	1.2	2.4	2.3 AARNA ET AL(1970)	449
BENZOL	P=	101.3 350 480	9	0	-.0234	1.3			2.1			PIATTI (1936)	L90
TOLUOL	P=	101.3 380 480	17	0	-.0040	.6 1.2			1.1	1.2	.7	1.0 MARKS ET AL(1960)	441
DIVINYLBENZOL	P=	2.7 360 375	11	0	.0272	3.2 2.6			.9	.2	2.9	1.7 SHASHKOV ET AL(1970)	443
TERABROMNAPHTALIN	P=	101.3 465 485	8	0	-.0089	3.5 4.3			.5	.6	3.2	1.1 AARNA ET AL(1970)	444
1-DEKYL-4-ISOPRAC- FOL-BENZOL	P=	101.3 445 485	11	0	.0009	1.2 2.2			.5	.7	2.0	2.3 AARNA ET AL(1970)	445
TERANETHYLENZOL	P=	101.3 460 480	10	0	.0041	1.3 2.7			.4	.5	1.7	.4 AARNA ET AL(1970)	446
1-DEKEN	P=	101.3 440 480	15	1	.0178	1.0 2.5			.5	1.1	2.3	2.0 AARNA ET AL(1970)	447

Tabelle 45: Ergebnisse für die binären Verdampfungsleichgewichte von p-Kresol mit dem (1-2)-Modell; bei
allen Kohlenwasserstoffen wurde $\phi = 0$ verwendet

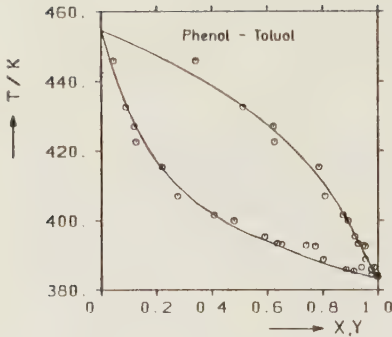


Abb.20: Verdampfungsgleichgewicht im System Phenol - Toluol bei $p = 1,013$ bar, $\circ$ exp. Daten von Drickamer et al. (Ref. 375 in [69]), — mit (1-2)-Modell und $\phi = 0$ berechneter Verlauf, wobei $\text{THETA} = 0,008$

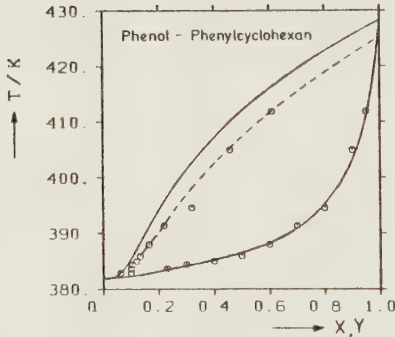


Abb.21: Verdampfungsgleichgewicht im System Phenol - Phenylcyclohexan bei $p = 0,08$ bar, $\circ$ bzw. --- exp. Daten bzw. exp. Verlauf nach Karavaeva et al. (Ref. 388 in [69]), — mit (1-2)-Modell und $\phi = 0$ berechneter Verlauf, wobei $\text{THETA} = 0,043$

Die gestrichelte Taulinie in Abb.21 beim System Phenol - Phenylcyclohexan zeigt, daß die aus den binären Daten extrapolierbare Siedetemperatur des Phenylcyclohexans (~ 426 K) nicht mit derjenigen übereinstimmt, die die Zustandsgleichung (aus T_c , p_c , ω) liefert (428,3 K), was die hohen Abweichungen in Y erklärt. Aus den von Gmehling et al. [69] angegebenen Parametern der Antoinegleichung folgt eine Siedetemperatur von 427,8 K, die in etwa dem Wert entspricht, den die Zustandsgleichung liefert. Somit liegt die Annahme nahe, daß das von Karavaeva et al. verwendete Phenylcyclohexan Verunreinigungen aufwies.

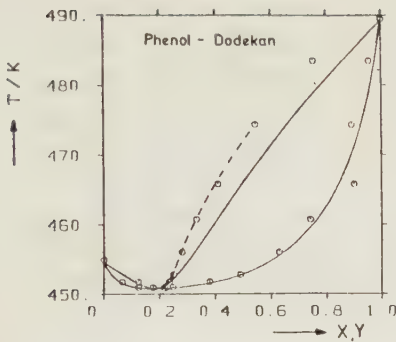


Abb.22: Verdampfungsgleichgewicht im System Phenol - Dodekan bei $p = 1,013$ bar,
 ○ bzw. - - - exp. Daten
 bzw. Verlauf nach Aarna et al. (Ref. 389 in [69]),
 — mit (1-2)-Modell
 und $\phi = 0$ berechneter
 Verlauf, wobei $\Theta = 0,034$

Abb.22 zeigt, daß sich die großen Abweichungen im System Phenol - Dodekan durch eine unterschiedliche Kurvenform ergeben. Hier deutet das ungewöhnlich steile Einmünden der Taulinie (gestrichelt) in den azeotropen Punkt auf Meßfehler hin.

Diese herausgegriffenen Systeme zeigen mögliche Ursachen auf für die auftretenden hohen Abweichungen. Gut darzustellen sind bei Phenol und den Kresolen dagegen die Daten von Martin et al., Taylor et al., Marks et al. und in einigen Fällen von Aarna et al.

Gleichgewichte des Wassers

Bei Wasser mußten oft die Gleichgewichtsdaten für die Gas- und Flüssigphase aus verschiedenen Quellen genommen werden, um vollständige Verdampfungsgleichgewichte mit den C_1 bis C_4 -Alkanen zu erhalten. Für wässrige Systeme mit Kohlenwasserstoffen der Kohlenstoffzahl $C \geq 5$ liegen im wesentlichen Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte vor, auf die in dieser Arbeit nicht näher eingegangen werden soll. Ergebnisse hierzu wurden bereits früher veröffentlicht [57]. Die Abb.23 bis 35 zeigen Verdampfungsgleichgewichte des Wassers mit Methan, Äthan, Propan und Butan, wie sie mit einem (1-2-4-8-12)-Modell und einem Wert $\phi = 0,075$ erhalten werden. Bei den Gleichgewichten mit unterkritischem Propan und Butan ist mit wachsendem Druck auch der Übergang zu den Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten wiedergegeben.

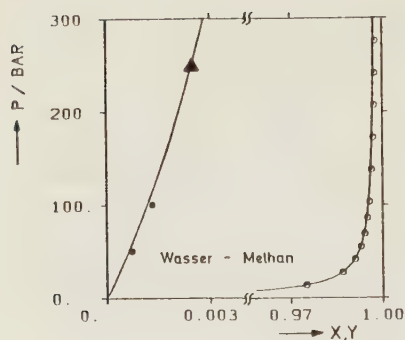


Abb.23: Verdampfungsgleichgewicht im System Wasser - Methan bei $T = 344,3 \text{ K}$,
 ● exp. [94], ○ exp. [95], — mit (1-2-4-8-12)-Modell und $\phi = 0,075$ berechneter Verlauf, wobei $\text{THETA} = 0,256$ (▲ : Anpassungspunkt)

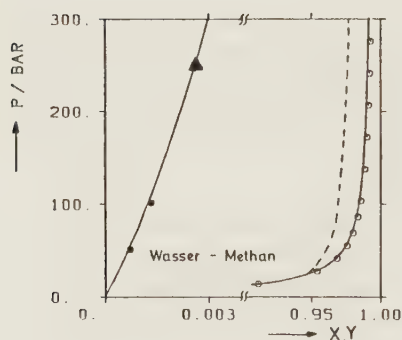


Abb.24: Verdampfungsgleichgewicht im System Wasser - Methan bei $T = 377,6 \text{ K}$,
 ● exp. [94], ○ exp. [95], — mit (1-2-4-8-12)-Modell und $\phi = 0,075$ berechneter Verlauf, wobei $\text{THETA} = 0,255$ (▲ : Anpassungspunkt), - - - berechneter Verlauf ohne Annahme von Assoziation

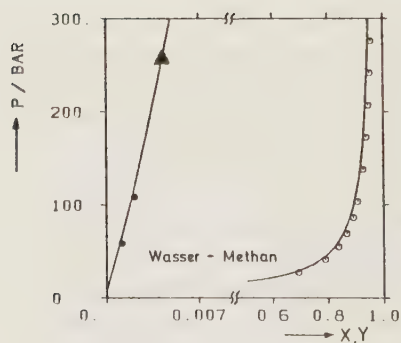


Abb.25: Verdampfungsgleichgewicht im System Wasser - Methan bei $T = 444,3 \text{ K}$,
 ● exp. [94], ○ exp. [95], — mit (1-2-4-8-12)-Modell und $\phi = 0,075$ berechneter Verlauf, wobei $\text{THETA} = 0,227$ (▲ : Anpassungspunkt)

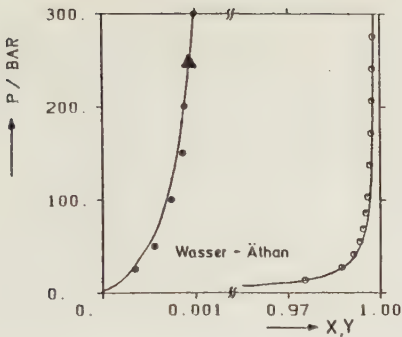


Abb.26: Verdampfungsgleichgewicht im System Wasser - Äthan bei $T = 344,3 \text{ K}$,
 ● exp. [94], ○ exp. [95], — mit (1-2-4-8-12)-Modell und $\phi = 0,075$ berechneter Verlauf, wobei $\text{THETA} = 0,466$ (▲ : Anpassungspunkt)

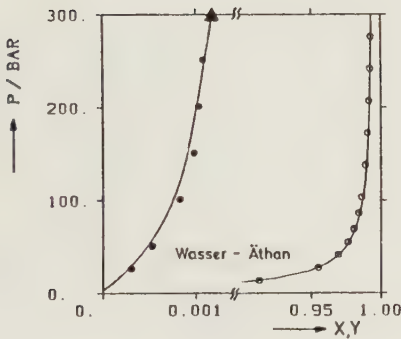


Abb.27: Verdampfungsgleichgewicht im System Wasser - Äthan bei $T = 377,6 \text{ K}$,
 ● exp. [94], ○ exp. [95], — mit (1-2-4-8-12)-Modell und $\phi = 0,075$ berechneter Verlauf, wobei $\text{THETA} = 0,462$ (▲ : Anpassungspunkt)

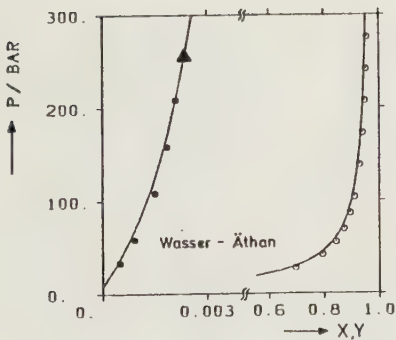


Abb.28: Verdampfungsgleichgewicht im System Wasser - Äthan bei $T = 444,3 \text{ K}$,
 ● exp. [94], ○ exp. [95], — mit (1-2-4-8-12)-Modell und $\phi = 0,075$ berechneter Verlauf, wobei $\text{THETA} = 0,430$ (▲ : Anpassungspunkt)

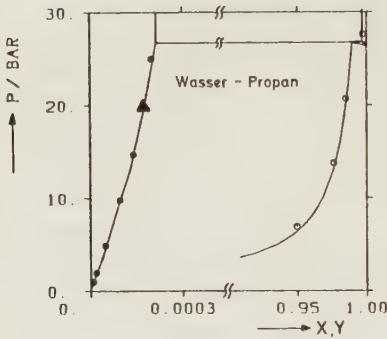


Abb.29: Dampf-Flüssig- und Flüssig-Flüssiggleichgewicht im System Wasser - Propan bei $T = 344,3 \text{ K}$,
 ● exp. [94], ○ exp. [100], — mit (1-2-4-8-12)-Modell und $\phi = 0,075$ berechneter Verlauf, wobei $\text{THETA} = 0,463$ (▲ : Anpassungspunkt)

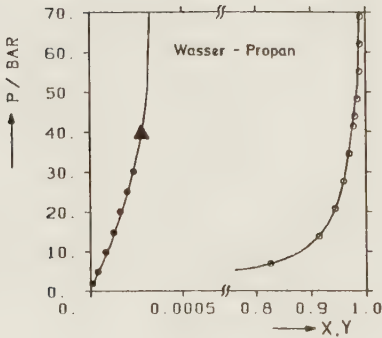


Abb.30: Verdampfungsgleichgewicht im System Wasser - Propan bei $T = 377,6 \text{ K}$,
 ● exp. [94], ○ exp. [100], — mit (1-2-4-8-12)-Modell und $\phi = 0,075$ berechneter Verlauf, wobei $\text{THETA} = 0,447$ (▲ : Anpassungspunkt)

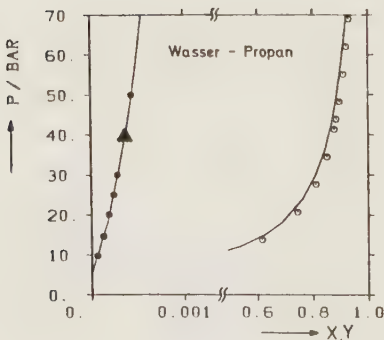


Abb.31: Verdampfungsgleichgewicht im System Wasser - Propan bei $T = 427,6 \text{ K}$,
 ● exp. [94], ○ exp. [100], — mit (1-2-4-8-12)-Modell und $\phi = 0,075$ berechneter Verlauf, wobei $\text{THETA} = 0,424$ (▲ : Anpassungspunkt)

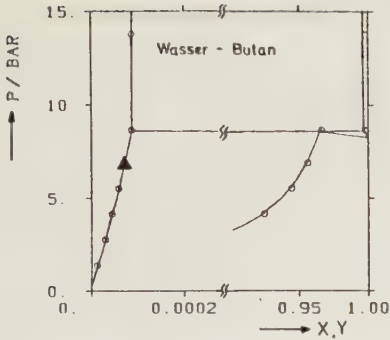


Abb.32: Dampf-Flüssig- und Flüssig-Flüssiggleichgewicht im System Wasser - Butan bei $T = 344,3 \text{ K}$,
 $\circ$ exp. [95], — mit (1-2-4-8-12)-Modell und $\phi = 0,075$ berechneter Verlauf, wobei $\text{THETA} = 0,445$ ($\blacktriangle$: Anpassungspunkt)

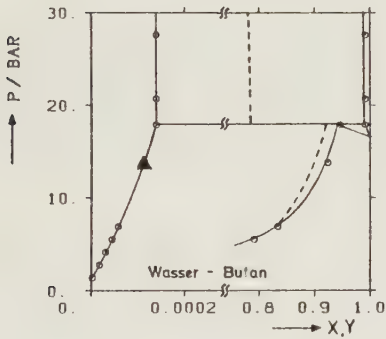


Abb.33: Dampf-Flüssig- und Flüssig-Flüssiggleichgewicht im System Wasser - Butan bei $T = 377,6 \text{ K}$,
 $\circ$ exp. [95], — mit (1-2-4-8-12)-Modell und $\phi = 0,075$ berechneter Verlauf, wobei $\text{THETA} = 0,427$ ($\blacktriangle$: Anpassungspunkt), --- berechneter Verlauf ohne Annahme von Assoziation

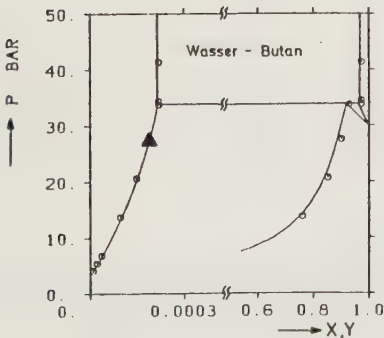


Abb.34: Dampf-Flüssig- und Flüssig-Flüssiggleichgewicht im System Wasser - Butan bei $T = 410,9 \text{ K}$,
 $\circ$ exp. [95], — mit (1-2-4-8-12)-Modell und $\phi = 0,075$ berechneter Verlauf, wobei $\text{THETA} = 0,420$ ($\blacktriangle$: Anpassungspunkt)

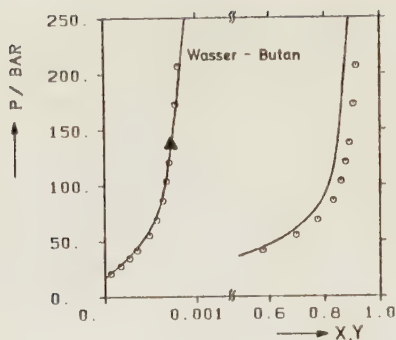


Abb.35: Verdampfungsgleichgewicht im System Wasser - Butan bei $T = 477,6 \text{ K}$,
 $\circ$ exp. [95], — mit (1-2-4-8-12)-Modell und $\phi = 0,075$ berechneter Verlauf, wobei $\text{THETA} = 0,400$ ($\blacktriangle$: Anpassungspunkt)

Der Wechselwirkungsparameter THETA wurde jeweils mit dem Programm EQUUS an den gekennzeichneten experimentellen Löslichkeitswert in der (wässrigen) Flüssigkeit angepaßt. Die Werte für THETA weisen bei den einzelnen Kohlenwasserstoffen mit steigender Temperatur eine nur leicht fallende Tendenz auf.

Bemerkenswert ist, daß die Abweichungen der Löslichkeiten der Kohlenwasserstoffe von der Henryschen Geraden bei höheren Drucken recht gut reproduziert werden. Sehr gut werden auch die Drucke wiedergegeben, bei denen neben der Dampfphase zwei Flüssigphasen koexistieren. Die Löslichkeit des Wassers in der kohlenwasserstoffreichen Phase wird dort allerdings etwas zu hoch erhalten.

Die Abb.24 und 33 enthalten gestrichelt auch das Ergebnis einer Rechnung ohne Annahme von Assoziation. Sie liefert allgemein zu hohe Molanteile des Wassers im Dampf, wenn die Molenbrüche in der Flüssigkeit durch Anpassung von THETA richtig wiedergegeben werden.

Setzt man die Zuverlässigkeit der Daten von Sage et al. [95] voraus, so deutet die schlechte Wiedergabe des Gleichgewichts Wasser - Butan bei $477,6 \text{ K}$ daraufhin, daß das vorliegende Modell für Wasser bei dieser hohen Temperatur einen zu geringen Assoziationsgrad liefert. Dieser Umstand zeigt mögliche Grenzen unseres Modells auf, das jedoch die Mehrzahl der vorliegenden Gleichgewichte des Wassers mit Kohlenwasserstoffen recht gut darstellen kann.

8.3 Zur Möglichkeit der Vorausberechnung von Verdampfungsgleichgewichten

Die Diskussion der Ergebnisse bei der Berechnung binärer Verdampfungsgleichgewichte hat gezeigt, daß sich der Mittelwert des binären Parameters THETA bei einem Alkohol häufig von System zu System entweder nur geringfügig oder systematisch ändert. Dieser Umstand führt zu der Frage, ob sich nicht aus den bisher gewonnenen Ergebnissen die Möglichkeit der Vorhersage von THETA-Werten ergibt. Zur Untersuchung dieser Frage wurden die Gleichgewichte Äthanol - Hexan bei 298,2 K und Äthanol - Dekan bei 101,3 kPa ausgewählt. Sieht man vom Propan ab, so liegen bei den Systemen des Äthanol mit gesättigten Kohlenwasserstoffen die temperaturunabhängigen Mittelwerte von THETA zwischen 0,114 und 0,127 (Tabelle 14). Die Abb.36 bis 38 zeigen den berechneten Gleichgewichtsverlauf im System Äthanol - Hexan, wie er sich mit dem Optimalwert für das System (THETA = 0,120) und den beiden Grenzwerten (THETA = 0,114 bzw. 0,127) ergibt. Die aus diesen Abbildungen erkennbaren Ab-

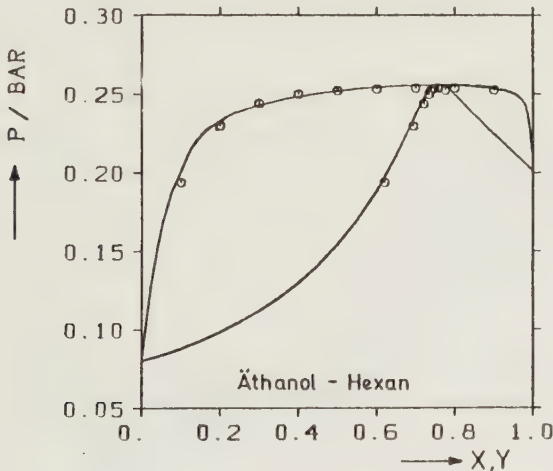


Abb.36: Verdampfungsgleichgewicht im System Äthanol - Hexan bei $T = 298,2 \text{ K}$, $\circ$ exp. Daten von Smith et al. (Ref. 456 in [69]), — mit $\text{THETA} = 0,120$ berechneter Verlauf unter Verwendung des (1-2-4-8-12)-Modells mit $\phi = 0,013$

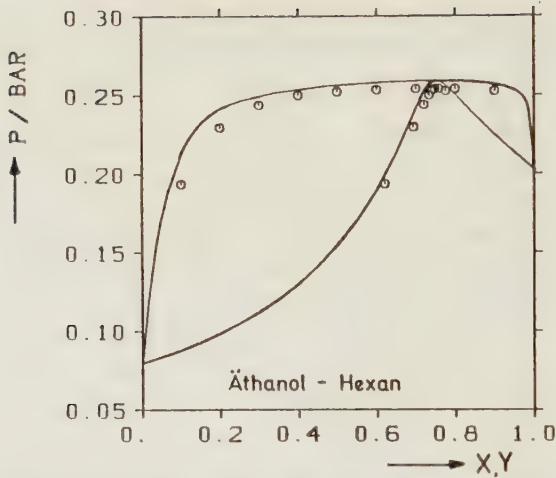


Abb.37: Verdampfungsgleichgewicht im System Äthanol - Hexan bei $T = 298,2 \text{ K}$, $\odot$ exp. Daten von Smith et al. (Ref. 456 in [69]), — mit $\text{THETA} = 0,127$ berechneter Verlauf unter Verwendung des (1-2-4-8-12)-Modells mit $\phi = 0,013$

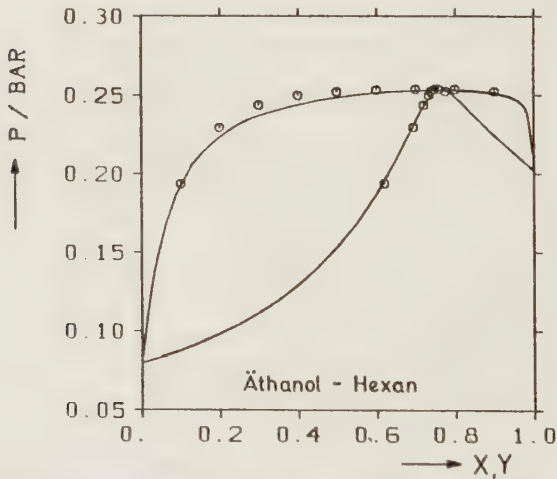


Abb.38: Verdampfungsgleichgewicht im System Äthanol - Hexan bei $T = 298,2 \text{ K}$, $\odot$ exp. Daten von Smith et al. (Ref. 456 in [69]), — mit $\text{THETA} = 0,114$ berechneter Verlauf unter Verwendung des (1-2-4-8-12)-Modells mit $\phi = 0,013$

weichungen des Gleichgewichtsverlaufs liegen nach den in 8.2 gewonnenen Erfahrungen noch innerhalb des Streubereichs experimenteller Daten.

Liegt wie im System Äthanol - Dekan kein Azeotrop vor, so ist der Unterschied zwischen den mit dem optimalen THETA-Wert von 0,126 und dem unteren Grenzwert von 0,114 berechneten Gleichgewichtsverläufen noch weniger ausgeprägt, wie die Abb.39 und 40 zeigen. Wählt man statt einem der Grenzwerte von THETA einen Wert, der sich an den aus Tabelle 14 für einzelne Kohlenwasserstoffe ablesbaren Tendenzen orientiert, so ergeben sich entsprechend geringere Abweichungen zwischen berechnetem und experimentellem Gleichgewichtsverlauf.

Im Fall des in Abb.36 gezeigten Gleichgewichts mit Azeotrop läßt sich feststellen, daß eine Änderung von THETA um den Wert 0,006 eine Vergrößerung der Standardabweichung SAF um ca. 2% bringt. Beim System Äthanol - Dekan mit deutlich größeren Unterschieden in der Siedetemperatur der reinen Stoffe bewirkt eine Änderung von THETA um den Wert 0,012 nur eine Vergrößerung von SAF um ca. 0,5%.

Ähnlich liegen die Verhältnisse im System 1-Propanol - Dekan bei 40 kPa, wo sich laut Tabelle 15 die mittleren Abstände SAF und SAD um jeweils 0,2% vergrößern, wenn THETA von 0,0980 auf 0,0907 geändert wird. Im System 1-Propanol - Benzol bei 318,2 K, das einen azeotropen Punkt aufweist, nehmen auf Grund der Daten von Brown et al. die Größen SAF und SAD dagegen um 0,5% zu, wenn der Wert von THETA nur um etwa 0,003 geändert wird. Bei den etwas schlechter beschreibbaren Daten von Udovenko zum gleichen System ergibt sich bei vergleichbarer Änderung von THETA eine geringere Vergrößerung von SAF um 0,2% und von SAD um 0,1%.

Bei Systemen höherer Alkanole liegen kaum Azeotrope vor, weil die Dampfdrucke bzw. Siedetemperaturen von Alkohol und Kohlenwasserstoff meist weit auseinander liegen. Entsprechend ergeben sich im System 1-Hexanol - Cyclohexan bei 13,3 kPa nur Änderungen von 0,2 bzw. 0,1% für SAF bzw. SAD, wenn sich THETA um 0,004 ändert (siehe Tabelle 22).

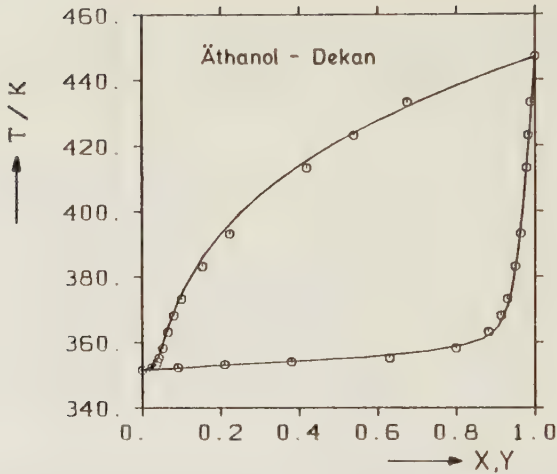


Abb.39: Verdampfungsgleichgewicht im System Äthanol - Dekan bei $p = 0,1013$ bar, $\circ$ exp. Daten von Ellis et al. (Ref. 508 in [69]), — mit $\text{THETA} = 0,126$ berechneter Verlauf unter Verwendung des (1-2-4-8-12)-Modells mit $\phi = 0,013$

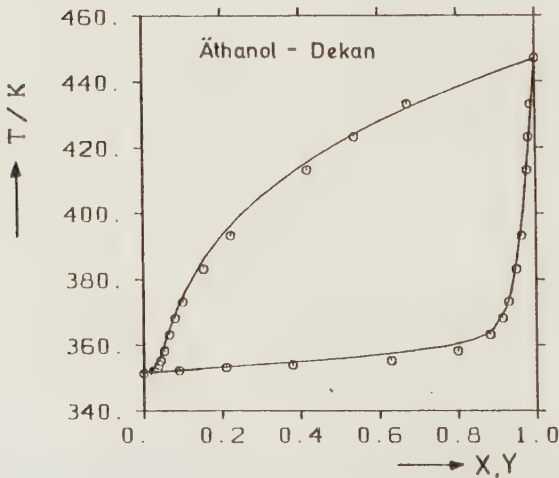


Abb.40: Verdampfungsgleichgewicht im System Äthanol - Dekan bei $p = 1,013$ bar, $\circ$ exp. Daten von Ellis et al. (Ref. 508 in [69]), — mit $\text{THETA} = 0,114$ berechneter Verlauf unter Verwendung des (1-2-4-8-12)-Modells mit $\phi = 0,013$

Diese Beispiele verdeutlichen den Einfluß des Wechselwirkungsparameters THETA auf die Darstellung der experimentellen Daten und insbesondere, wie sich dieser Einfluß verringert, je mehr sich Alkohol und Kohlenwasserstoff in ihrem Dampfdruck unterscheiden. Für die hier vorkommenden Fälle läßt sich als grobe Regel aufstellen: Eine THETA-Änderung $\Delta \text{THETA} = 0,005$ bewirkt in Systemen mit azeotropem Punkt eine Änderung $\Delta \text{SAF} \sim 1 - 2\%$, in solchen ohne azeotropen Punkt $\Delta \text{SAF} \sim 0,2\%$.

Bei den Alkoholen mit vielen vermessenen Systemen lassen sich folgende Tendenzen für den THETA-Wert in Abhängigkeit vom Kohlenwasserstoff ablesen: In den Systemen der niederen Alkanole zeigt der Wechselwirkungsparameter THETA bei den n-Alkanen von Hexan bis Dekan jeweils keine systematische Änderung. Der THETA-Wert des Cyclohexans liegt meist um 0,008 bis 0,010 unter dem jeweiligen THETA-Wert des Hexans. Der THETA-Wert für Toluol liegt bei den niederen Alkoholen, wenn man beim Äthanol von Verzerrungen durch schlechte Daten absieht, um 0,007 bis 0,010 höher als für Benzol. Für Äthylbenzol und besonders für die Xylole ergeben sich noch höhere Werte als für Toluol, doch lassen sich wegen der wenigen und schwankenden Werte kaum quantitative Angaben machen. Bei Anwendung dieser Faustregeln zur Abschätzung des THETA-Werts in einem verwandten, aber bisher nicht vermessenen System, erscheint nach den vorausgegangenen Betrachtungen die Berechnung des Gleichgewichtsverlaufs mit einer Standardabweichung von weniger als 2% möglich.

Eine Vorhersage des THETA-Werts zwischen einem Kohlenwasserstoff und verschiedenen Alkoholen erweist sich als schwierig, da die verschiedenen ϕ -Werte zu THETA-Werten führen, die kaum korrelierbar sind.

Dagegen erscheint es als möglich, für in dieser Arbeit nicht behandelte höhere Alkanole den Assoziationsgrad und einen geeigneten ϕ -Wert vorherzusagen, und auf Grund von Dampfdruck- und Volumendaten für diesen Alkohol ein Assoziationsmodell zu entwickeln. Nach Anpassen des THETA-Werts an wenigstens einen Gleichgewichtspunkt kann in diesem Fall der gesamte Gleichgewichtsverlauf bei der entsprechenden Temperatur und auch bei benachbarten Temperaturen berechnet werden.

Schlußfolgerungen

Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, daß das Zustandsgleichungsverfahren auch auf binäre Verdampfungsgleichgewichte zwischen Alkoholen bzw. Wasser und Kohlenwasserstoffen anwendbar ist, wenn die auftretende Assoziation als chemische Reaktion berücksichtigt wird. Obwohl die Annahme von Assoziaten zu einem Mehrkomponentengleichgewicht mit einer entsprechenden Zahl binärer Parameter führt, ist die Beschränkung auf einen einzigen unabhängigen Wechselwirkungsparameter THETA möglich. Die mit den entwickelten Assoziationsmodellen und diesem binären Parameter THETA durchgeführten Rechnungen, die im Vergleich zu anderen Verfahren aufwendiger sind, geben den Gleichgewichtsverlauf allgemein innerhalb der experimentellen Meßgenauigkeit wieder. Die Verwendung eines einzigen unabhängigen Wechselwirkungsparameters führt, wie an Gleichgewichten von Äthanol und 1-Butanol deutlich wurde, zu einem besser fundierten Urteil über die Zuverlässigkeit experimenteller Daten, als es mit der NRTL-Gleichung erhalten wird. Beschränkt man sich auf Autoren, von denen man auf Grund der in dieser Arbeit dargestellten Überlegungen annehmen darf, daß sie zuverlässige Daten liefern, so ist die Übereinstimmung mit den experimentellen Daten bei Anwendung des Zustandsgleichungsverfahrens sowie der NRTL-Gleichung als gleichwertig zu bezeichnen. Die Daten der übrigen Autoren werden durch die NRTL-Gleichung auf Grund der höheren Flexibilität dieser Gleichung häufig etwas besser korreliert. Bei den höheren Alkanolen wie dem 1-Hexanol kann das Zustandsgleichungsverfahren verschiedene Systeme insgesamt besser darstellen als die NRTL-Gleichung.

Die Verwendung eines einzigen binären Parameters THETA bietet bei den Alkoholen, bei denen sich einfache Regeln für die Abschätzung von THETA aufstellen lassen, die Möglichkeit einer Vorausberechnung von Verdampfungsgleichgewichten. Die bei der Vorhersage erzielbare Genauigkeit dürfte für viele technische Anwendungen ausreichend sein. Gegenüber anderen Verfahren wird die Vorausberechnung insbesondere auch durch den Umstand erleichtert, daß für den Wechselwirkungsparameter THETA über einen Bereich von 50 - 100 K keine Temperaturabhängigkeit berücksichtigt werden muß.

Eingeschränkt wird das Vorhersagevermögen des Verfahrens durch die Tatsache, daß sich das Assoziationsmodell und auch die Größe ϕ , mit der die Wechselwirkungsparameter zwischen Kohlenwasserstoff und Assoziaten korreliert werden, von Alkohol zu Alkohol ändert; dadurch wird der Wert von THETA in einer solchen Weise beeinflusst, daß die Korrelation des THETA-Werts zwischen einem bestimmten Kohlenwasserstoff und verschiedenen Alkoholen kaum möglich ist. Eine weitere Einschränkung des Verfahrens ist darin zu sehen, daß sich die Dampfdruckkurve einiger assoziierender Stoffe nicht im gesamten Temperaturbereich bis hin zum kritischen Punkt in der gewünschten Genauigkeit beschreiben läßt, was die Wiedergabe des binären Gleichgewichtsverlaufs ungünstig beeinflussen kann. Im System Äthanol - Propan deutet sich an, daß in Gleichgewichten mit niedermolekularen Kohlenwasserstoffen unter Umständen mit einer merklichen Temperaturabhängigkeit von THETA zu rechnen ist, ähnlich wie sie bei Systemen aus zwei nichtassoziierenden Stoffen auftritt. Genauere Aussagen lassen sich hierzu erst an Hand weiterer experimenteller Daten machen.

Grundsätzlich bietet das Zustandsgleichungsverfahren die Möglichkeit, bei hohen Drucken zu rechnen. Das Schwerkgewicht wurde in dieser Arbeit jedoch auf den Niederdruckbereich gelegt, weil dort die großen Datenmengen vorliegen. Auf Grund der gewonnenen Ergebnisse erscheint eine Anwendung des beschriebenen Verfahrens auf andere assoziierende Stoffe wie z.B. Aldehyde und Amine erfolgversprechend. Auch die Darstellung von Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten, auf die in dieser Arbeit gelegentlich auch eingegangen wurde, bietet sich für weitere Untersuchungen an.

Die berechneten Bildungsenthalpien einzelner Assoziante stehen in vernünftigem Zusammenhang mit der Zahl der jeweils möglichen Wasserstoffbrückenbindungen; die resultierenden Bildungsenthalpien pro Wasserstoffbrücke liegen dabei im physikalisch sinnvollen Bereich. Die Darstellbarkeit der binären Verdampfungsgleichgewichte bei verschiedenen Temperaturen deutet darauf hin, daß mit den gefundenen Assoziationsenthalpien die Temperaturabhängigkeit der Assoziation in den betrachteten Temperaturbereichen richtig beschrieben wird.

In der Tatsache, daß sich binäre Systeme mit verschiedenen Kohlenwasserstoffen durch ein einziges Assoziationsmodell beschreiben lassen, kann ein Hinweis darauf gesehen werden, daß dem hier verwendeten mathematischen Modell ein physikalischer Inhalt zugrundeliegt.

Gegenüber den meist spektroskopischen Methoden zur Untersuchung der Assoziation führte das vorgestellte Verfahren zu dem Ergebnis, daß bei den niedermolekularen Alkanolen wie Äthanol und den Propanolen größere Assoziate als Tetramere angenommen werden müssen, weil erst dann der erforderliche Assoziationsgrad erreicht wird. Allgemein zeigt der Assoziationsgrad in der Reihe der Alkanole eine kontinuierliche Abnahme mit steigendem Molekulargewicht. Das vorgestellte Verfahren kann so auch als Methode zur Bestimmung des Assoziationsgrads eines Stoffs aus binären Phasengleichgewichten angesehen werden.

Literaturverzeichnis

- 1) Margules, M., S.-B. Akad. Wiss. Wien, math.-naturwiss. Kl. 104, 1243 (1895)
- 2) Van Laar, J.J., Z. physik. Chemie 72, 723 (1910)
- 3) Wilson, G.M., J. Amer. Chem. Soc. 86, 127 (1964)
- 4) Renon, H., Prausnitz, J.M., AIChE J. 14, 135 (1968)
- 5) Abrams, D.S., Prausnitz, J.M., AIChE J. 21, 116 (1975)
- 6) Derr, E.L., Deal, C.H., Ind. Chem. Eng. Symp. Ser. 32, 3 (1969)
- 7) Fredenslund, A., Jones, R.L., Prausnitz, J.M., AIChE J. 21, 1068 (1975)
- 8) Beattie, J.A., Chem. Reviews 44, 141 (1949) und Prausnitz, J. M., AIChE Journal 5,3 (1959)
- 9) Benedict, M., Webb, R.B., Rubin, L.C., J. Chem. Phys. 8, 334 (1940)
- 10) Redlich, O., Kwong, J.N.S., Chem. Rev. 44, 223 (1949)
- 11) Hederer, H., Peter, S., Wenzel, H., Chem. Eng. J. 11, 183 (1976)
- 12) Soave, G., Chem. Eng. Sci. 27, 1197 (1972)
- 13) Peng, D.-Y., Robinson, D.B., Ind. Eng. Chem. Fundam. 15, 59 (1976)
- 14) Schmidt, G., Wenzel, H., Chem. Eng. Sci. 35, 1503 (1980)
- 15) Schmidt, G., Baumgärtner, M., Wenzel, H.: Darstellung des Dampfdrucks hochsiedender Substanzen durch eine Zustandsgleichung, in Vorbereitung
- 16) Goral, M., Maczynski, A., Schmidt, G., Wenzel, H., Ind. Eng. Chem. Fundam., im Druck
- 17) Vinogradov, S.N., Linnell, R.H.: Hydrogen Bonding, New York 1971
- 18) Pimentel, G.C., Mc Clellan, A.L.: The Hydrogen Bond, London 1960

- 19) Dolezalek, F., Z. Physik. Chem. 64, 727 (1908)
- 20) Gerrard, W.: Solubility of Gases and Liquids, New York 1976
- 21) Lennard-Jones, J., Pople, J.A., Proc. Roy. Soc. A 205, 155 (1951)
- 22) Bernal, I.D., Fowler, R.H., J. Chem. Phys. 1, 516 (1933)
- 23) Nemethy, G., Scheraga, H.A., J. Chem. Phys. 36, 3382 (1962)
- 24) Pauling, L.: The Structure of Water, London 1959
- 25) Samoilov: Structure of Aqueous Elektrolyte Solutions and the Hydration of Ions, New York 1965
- 26) Johnson, J.R., Christian, S.D., Affsprung, H.E., J. Chem. Soc. (A), 1924 (1967); 1896 (1963); 77 (1966)
- 27) Eucken, A., Z. Elektrochem. 52, 255 (1948)
- 28) Eucken, A., Z. Elektrochem. 53, 102 (1949)
- 29) Frurip, D.J., Curtiss, L.A., Blander, M., Symposium on Thermo-physical Properties, Proceedings 7, 721 (1977)
- 30) Symons, M.C.R., Nature 239, 257 (1972)
- 31) Wilhoit, R.C., Zwolinski, B.J., J. Phys. Chem. Ref. Data 2, Supplement 1 (1973)
- 32) Allen, Watkinson, Webb, Spektrochim. Acta 22, 807 (1966)
- 33) Stokes, R.H., J. Chem. Soc., Faraday Transactions I, 73, 1140 (1977)
- 34) Lassettre, E.N., J. Am. Chem. Soc. 59, 1383 (1937)
- 35) Mecke, R., Kempter, H., Z. phys. Chem. B 46, 229 (1940)
- 36) Verrall, R.E., Jacobson, D.K., Hershberger, M.V., Lumry, R.W., J. Chem. Eng. Data 24, 289 (1979)
- 37) Fletcher, A.N., Heller, C.A., J. Phys. Chem. 71, 3742 (1967)
- 38) Graja, A., Acta Physica Polonica A 50, 197 (1976)
- 39) Ksiaczak, A., Buchowski, H., Roczniki Chemii 51, 787 (1977)
- 40) Brink, G., Campbell, C., Glasser, L., South African J. of Science 73, 11 (1977)

- 41) Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie, Stuttgart 1979
- 42) Griffiths, Socrates, J. Mol. Spectry., 21, 302 (1966)
- 43) Kretschmer, C.B., Wiebe, R., J. Chem. Phys. 22, 1697 (1954)
- 44) Flory, P.J., J. Chem. Phys. 9, 660 (1941); 10, 51 (1942)
- 45) Huggins, M.L., J. phys. Chem. 46, 151 (1942)
- 46) Wiehe, I.A., Bagley, E.B., IEC Fund. 6, 209 (1967)
- 47) Bagley, E.B., Show-an Chen, Chem. Eng. Sci. 33, 153 (1978)
- 48) Hildebrand, J.H., Scott, R.L.: Regular Solution, Prentice Hall, New Jersey 1962
- 49) Hildebrand, J.H., Scott, R.L.: Solubility of Nonelectrolytes, 3rd Edn. Dover, New York 1964
- 50) Show-an Chen, Bagley, E.B., Chem. Eng. Sci. 33, 161 (1978)
- 51) Nagata, I., Fluid Phase Equilibria 1, 93 (1977)
- 52) Heidemann, R.A., AIChE Journal 20, 847 (1974)
- 53) Peng, D.Y. and Robinson, D.B., Can. J. Chem. Eng. 54, 595 (1976)
- 54) Evelein, K.A., Moore, R.G., Heidemann, R.A., Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 15, 423 (1976)
- 55) Rupp, W., Diplomarbeit, Erlangen 1976
- 56) Baumgärtner, M., Rupp, W., Wenzel, H., I. Chem. E. Symp. Ser. 56, 1.2/31 (1979)
- 57) Baumgärtner, M., Moorwood, R.A.S., Wenzel, H., ACS Symposium Series 133, 415 (1980)
- 58) Wenzel, H., Rupp, W., Chem. Eng. Sci., 33, 683 (1978)
- 59) Gmehling, J., Liu, D.D., Prausnitz, J.M., Chem. Eng. Sci. 34, 951 (1979)
- 60) Donohue, M.D., Prausnitz, J.M., AIChE Journal 24, 849 (1978)
- 61) Moorwood, R.A.S., Dissertation, Erlangen, in Vorbereitung
- 62) Powell, M.J.D., Comp. J. 7, 155 (1965)
- 63) Nelder, J.A., Mead, R., Comp. J. 7, 308 (1965)

- 64) Ralston, A., Wilf, H.S.: Mathematical methods for digital computers, New York 1960
- 65) Ulich, H., Jost, W.: Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie, Darmstadt 1966
- 66) Reid, R.C., Sherwood, T.K.: The Properties of Gases and Liquids, 2nd Edn., New York 1966
- 67) George, B., Brown, L.P., Farmer, C.H., Buthod, P., Manning, F.S., Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 15, 372 (1976)
- 68) Powell, M.J.D.: Atomic Energy Research Establishment Report AERE-R, 6469 (1970)
- 69) Gmehling, J., Onken, V., Arlt, W.: Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection, Vol 1, Frankfurt/Main 1977-80
- 70) Ambrose, D., Sprake, C.H.S., J. Chem. Thermodyn. 2, 631 (1970)
- 71) Engineering Sciences Data Unit, Item Number 74023, London 1974
- 72) Dymond, J.H., Smith, E.B.: The Virial Coefficients of Gases, Clarendon Press, Oxford 1969
- 73) Vargaftik, N.B.: Tables on the Thermophysical Properties of Liquids and Gases, 2nd Ed. Wiley, New York 1975
- 74) Handbook of Chemistry and Physics, 58th Ed., Palm Beach 1978
- 75) Ohé, S.: Computer Aided Data Book of Vapor Pressure, Data Book Publishing Company, Tokyo 1976
- 76) Hales, J.L., Ellender, J.H., J. Chem. Thermodyn. 8, 1177 (1976)
- 77) Canjar, L.N., Manning, F.S.: Thermodynamic properties and reduced correlations for gases, Gulf Publ. Comp., Houston, 1967
- 78) Ambrose, D., Townsend, R.: Vapor-Liquid Critical Properties, National Physical Laboratory, Teddington 1978
- 79) Young, S., Z. Phys. Chem. 70, 620 (1910)
- 80) Gomez-Nieto, M., Thodos, G., AIChE J. 24, 672 (1978)
- 81) Sayegh, S.G., Vera, J.H., Ratcliff, G.A., Can. J. Chem. Eng. 57, 513 (1979)
- 82) Sayegh, S.G., Ratcliff, G.A., J. Chem. Eng. Data 21, 71 (1976)

- 83) Wieczorek, S.A., Stecki, J., J. Chem. Thermodyn. 10, 177 (1978)
- 84) Rao, G.J., Dakshinamurty, P., Rao, C.V., J. appl. Chem. 12, 274 (1962)
- 85) Geiseler, G., Quitzsch, K., Vogel, H.-G., Pilz, D., Sachse, H., Zeitschr. f. Physikal. Chemie 56, 288 (1967)
- 86) Bonaugurie, E., Bicelli, L., Spiller, G., La Chimica e l'Industria 33, 81 (1951)
- 87) Ziak, J., Pavlech, J., Bobok, J., Petrochemia 13, 45 (1973)
- 88) Wieczorek, S.A., J. Chem. Thermodyn. 10, 187 (1978)
- 89) Fahmy, A.F.M., Assal, F.A., Bull. Acad. Polon. Sci., Sci. Chim. 14, 667 (1966)
- 90) Piatti, L., Angew. Chemie 49, 77 (1936)
- 91) Azimi-Pour, H., Revue de l'institut francais du petrole 15 (1960)
- 92) Kretschmer, C.B., Wiebe, R., J. Amer. Chem. Soc. 76, 2579 (1954)
- 93) Van Ness, H.C., Byer, S.M., Gibbs, R.E., AIChE Journal 19, 238 (1973)
- 94) Landolt-Börnstein, Bd IV/4c1: Gleichgewicht der Absorption von Gasen in Flüssigkeiten, Berlin 1976
- 95) Sage, B.H., Lacey, W.N.: Some Properties of the Lighter Hydrocarbons, Hydrogen Sulfide and Carbon Dioxide, A.P.I., New York 1955
- 96) Passut, C.A., Danner, R.P., Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 12, 365 (1973)
- 97) Henry, W.P., Danner, R.P., Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 17, 373 (1978)
- 98) Gomez-Nieto, M., Thodos, G., AIChE J. 23, 904 (1977)
- 99) Todd, D.B., Elgin, J.C., AIChE Journal 1, 20 (1955)
- 100) Kobayashi, R., Katz, D.L., Ind. Eng. Chem. 45, 440 (1953)
- 101) Franks, F. (Herausgeber): Water. A Comprehensive Treatise, Vol. 2, New York 1973

- 102) Plöcker, U.J., Knapp, H., Frausnitz, J.M., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 17, 324 (1978)
- 103) Peter, S., Wenzel, H., Chem.-Ing.-Techn. 45, 573 (1973)
- 104) Peter, S., Ber. Buns. Ges. 81, 950 (1977)
- 105) Kortüm, G.: Einführung in die chem. Thermodynamik, Göttingen 1963
- 106) IUPAC-Symposium über Wasserstoffbrücken, Angew. Chemie 69, 755 (1957)

Anhang 1: Verwendete Ableitungen und Integrale der Zustandsgleichung (37)

Die Zustandsgleichung (37) lässt sich für ein Gemisch mit den Molzahlen n_i in folgender Form schreiben:

$$p = \Sigma n_i RT / (V - \Sigma n_i b_i) + (\Sigma n_i \bar{a}) / (\bar{s} \bar{b}) \cdot$$

$$[1 / (V + (\bar{u} + \bar{s})(\Sigma n_i b_i) / 2) - 1 / (V + (\bar{u} - \bar{s})(\Sigma n_i b_i) / 2)] \quad (A1)$$

$$\text{mit } \bar{s} = \sqrt{\bar{u}^2 - 4\bar{w}}$$

Die partielle Ableitung von Gl.(A1) nach n_i ergibt mit $\Sigma n_i = 1$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial p}{\partial n_i} = & RT / (V - \bar{b}) + RT b_i / (V - \bar{b})^2 \\ & + [2 \Sigma x_j a_{ij} / (\bar{s} \bar{b}) - \bar{a} (\bar{s} b_i + \bar{b} z_i t_i) / (\bar{s}^2 \bar{b}^2)] (1/V_+ - 1/V_-) \\ & - \bar{a} / (2 \bar{s} \bar{b}) \left\{ [(\bar{u} + \bar{s}) b_i + \bar{b} z_i (u_i - \bar{u} + t_i)] / V_+^2 \right. \\ & \left. - [(\bar{u} - \bar{s}) b_i + \bar{b} z_i (u_i - \bar{u} - t_i)] / V_-^2 \right\} \end{aligned} \quad (A2)$$

$$\text{wobei } z_i = \sqrt{a_{ii}} / (\Sigma_j x_j \sqrt{a_{jj}})$$

$$t_i = (\bar{u} u_i - \bar{u}^2 - 2(w_i - \bar{w})) / \bar{s}$$

$$V_{\pm} = V + (\bar{u} \pm \bar{s}) \bar{b} / 2$$

Anschließende Integration nach V führt zu:

$$\int \frac{\partial p}{\partial n_i} dV = RT \ln(V-\bar{b}) - RT b_i / (V-\bar{b}) + [2 \sum_j x_j a_{ij} / (\bar{s} \bar{b}) - \bar{a} (\bar{s} b_i + \bar{b} z_i t_i) / (\bar{s}^2 \bar{b}^2)] \ln(V_+ / V_-) + \bar{a} / (2 \bar{s} \bar{b}) \left\{ [(\bar{u} + \bar{s}) b_i + \bar{b} z_i (u_i - \bar{u} + t_i)] / V_+ - [(\bar{u} - \bar{s}) b_i + \bar{b} z_i (u_i - \bar{u} - t_i)] / V_- \right\} \quad (A3)$$

Für den K-Faktor entsprechend Gl.(8) erhält man nach Durchführung des Grenzübergangs $V(p^\dagger) \longrightarrow \infty$, wenn ' bzw. " die Gemischwerte und y_i bzw. x_i die Molenbrüche in Gas- bzw. Flüssigphase bezeichnen:

$$RT \ln K_i^F = \left\{ \ln[(V''-b'')/(V'-b')] - b_i / (V''-b'') + b_i / (V'-b') \right\} RT - [(2 \sum_j y_j a_{ij}) / (s' b') - a' (s' b_i + b' z_i t_i) / (s' b')^2] \ln(V_+ / V_-) + [(2 \sum_j x_j a_{ij}) / (s'' b'') - a'' (s'' b_i + b'' z_i t_i) / (s'' b'')^2] \ln(V_+ / V_-) - a' / (2 s' b') \left\{ [(u' + s') b_i + b' z_i (u_i - u' + t_i)] / V_+ - [(u' - s') b_i + b' z_i (u_i - u' - t_i)] / V_- \right\} + a'' / (2 s'' b'') \left\{ [(u'' + s'') b_i + b'' z_i (u_i - u'' + t_i)] / V_+ - [(u'' - s'') b_i + b'' z_i (u_i - u'' - t_i)] / V_- \right\} \quad (A4)$$

$$\text{wobei } z_i = \sqrt{a_{ii}} / (\sum_j x_j \sqrt{a_{jj}})$$

$$t_i = (\bar{u} u_i - \bar{u}^2 - 2(w_i - \bar{w})) / \bar{s}$$

$$V_\pm = V + (\bar{u} \pm \bar{s}) \bar{b} / 2$$

Anhang 2:

Bei Kohlenwasserstoffen, für die in der Literatur keine gesicherten kritischen Daten T_c , p_c und kein azentrischer Faktor ω vorliegen, wurden geeignete Werte für T_c , p_c und ω mit Hilfe der Zustandsgleichung (37) aus zwei Dampfdruckwerten und einem Flüssigkeitsvolumen berechnet. Die so gewonnenen Werte werden in der folgenden Tabelle aufgeführt:

Kohlenwasserstoff	$\frac{T_c}{K}$	$\frac{p_c}{\text{bar}}$	ω
Äthylcyclohexan	605,4	31,69	0,290
Divinylbenzol	696,5	33,56	0,376
1,2,4,5-Tetramethylbenzol	703,7	32,72	0,312
1-Methyl-4-isopropylbenzol	656,0	29,63	0,375
Phenylcyclohexan	717,6	27,70	0,553
Styrol	636,8	40,52	0,307
1-Methylnaphtalin	772,1	35,69	0,334
2-Methylnaphtalin	760,9	27,51	0,382
trans-Dekahydronaphtalin	687,7	31,42	0,291

Lebenslauf

Name: Manfred Baumgärtner

Geburtstag: 9. Februar 1952

Geburtsort: Fürth/Bay.

Familienstand: verheiratet, 1 Kind

Beruf des Vaters: Kaufmann und Hutmachermeister

Schulbesuch: Sept. 1958 - Juli 1962 Volksschule in Fürth
Sept. 1962 - Juli 1971 Hardenberggymnasium Fürth

Wehrdienst: ersatzweise Mitglied des Technischen Hilfswerks seit Oktober 1970

Studium: Okt. 1971 - Juli 1977 Physik in Erlangen mit Abschluß Diplom

Berufliche Tätigkeit: Okt. 1977 - Dez. 1977 wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Angewandte Physik in Erlangen
seit Jan. 1978 Verwalter der Dienstgeschäfte eines wissenschaftlichen Assistenten am Lehrstuhl für Trenntechnik des Instituts für Technische Chemie in Erlangen.

